

THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ DENIS DIDEROT

Spécialité : Matière condensée et interface

présentée par

Arnaud ARVENGAS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DENIS DIDEROT

CAVITATION ACOUSTIQUE DANS L'EAU ET QUELQUES LIQUIDES  
ORGANQUES : DENSITÉ ET LIMITE DE RUPTURE.

M.	Yves Couder	Président du jury
M.	Frédéric Caupin	Directeur de thèse
Mme.	Christiane Alba-Simionesco	Rapporteur
M.	Philippe Marmottant	Rapporteur
Mme.	Kristina Davitt	Examineur
M.	Abraham Stroock	Examineur



# Remerciements

Cette thèse conclue trois années de travail effectuées au Laboratoire de Physique Statistique du département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure. Je remercie les différents directeurs du département, MM. Raimond et Krauth, ainsi que M. Perez, directeur du LPS, de m'avoir accueilli.

Je suis reconnaissant à Frédéric Caupin d'avoir dirigé ma thèse, et d'avoir partagé ses connaissances avec moi. Je remercie les membres du jury pour leur critique étayée.

Je remercie les membres de l'équipe, Kristina Davitt, m'a beaucoup apporté sur le plan expérimental et m'a permis de rapidement me familiariser avec l'environnement du laboratoire. Etienne Rolley et Claude Guthmann ont également toujours été disposés à me donner de bons conseils. J'ai pu également avoir d'intéressantes discussions avec Sébastien Balibar, dont une partie au cours des virées à vélo du dimanche matin en vallée de Chevreuse.

J'ai également bénéficié de l'aide de nombreuses personnes du laboratoire, sans qui il serait impossible de travailler. Allan Huguet, Zaire Dissi, et Frédéric Ayrault pour les questions informatiques, José Quintas qui a réalisé la cellule haute pression dans l'atelier mécanique du LPS, les secrétaires, Marie-Christine Gefflot, Annie Ribaudeau et Nora Sadaoui, et enfin Didier Courtiade qui m'a rendu tant de services, à des heures parfois tardives, pour que je puisse réaliser mes expériences, et avec qui j'ai également pu apprécier les joies de la petite reine.

Je remercie aussi les thésards du département, jamais avarés en conseils, ou de temps pour discuter de physique. Je remercie particulièrement Xavier Rojas, qui a partagé la salle de manip durant ces trois années, et avec qui j'ai partagé de bons moments. Les membres de l'équipe cycliste du LPS : Florent Alzetto, Ariel Aziot, Carlo Barbieri, Etienne Bernard, Clément Chatelain et Xavier auront animé le début de l'année passée. Je remercie les personnes avec qui j'ai pu organiser séminaire thésard, Elsa Bayart et Céline Richard, ainsi que Clément et Xavier, avec qui nous avons pu assister et faire profiter aux autres thésards de séminaires très intéressants et interactifs. Enfin je remercie Coline pour ses relectures et son support pendant la rédaction.

Enfin je remercie ma famille et mes proches, qui m'ont bien entouré pendant ces trois

---

années.

# Table des matières

Remerciements . . . . .	iii
Table des matières . . . . .	v
<b>1 Transitions de phases</b>	<b>1</b>
1.1 Un phénomène omniprésent et pourtant surprenant . . . . .	1
1.2 Un modèle pour illustration . . . . .	4
<b>2 La cavitation dans un liquide-intérêt de l'étude de l'eau</b>	<b>7</b>
2.1 Théorie . . . . .	7
2.1.1 Théorie de nucléation classique . . . . .	7
2.1.2 Théorème de nucléation de Oxtoby et Kashchiev [1] . . . . .	10
2.2 Bilan expérimental . . . . .	11
2.2.1 Méthode des vases de Berthelot . . . . .	11
2.2.2 Arbres artificiels . . . . .	14
2.2.3 Onde acoustique . . . . .	16
2.2.4 Salve de température . . . . .	16
2.3 L'eau, un liquide à part . . . . .	18
2.3.1 Considérations moléculaires . . . . .	18
2.3.2 Les anomalies du régime surfondu . . . . .	21
2.4 Enjeux et motivations de cette thèse . . . . .	22
<b>3 Dispositifs expérimentaux</b>	<b>25</b>
3.1 Cavitation acoustique . . . . .	25
3.2 Méthode de la pression statique . . . . .	30
3.2.1 Principe . . . . .	30
3.2.2 Intérêts et limites de la SPM . . . . .	31
3.3 Hydrophone à fibre optique . . . . .	34
3.3.1 Principe . . . . .	34
3.3.2 Dispositif . . . . .	35
3.3.3 Acquisition du signal . . . . .	36
3.3.4 Calibration et analyse des mesures . . . . .	38
3.3.5 Conversion de l'indice en densité . . . . .	39
3.3.6 Protocole de mesure . . . . .	40

<b>4</b>	<b>Limite de cavitation dans l'eau</b>	<b>43</b>
4.1	Mesures hydrophone . . . . .	43
4.1.1	Conversions dans l'eau . . . . .	43
4.1.2	Champ acoustique . . . . .	47
4.1.3	Protocole expérimental . . . . .	49
4.1.4	Densité de cavitation . . . . .	52
4.2	Mesures SPM à haute température . . . . .	56
4.3	Analyse du seuil de nucléation . . . . .	60
4.3.1	Prédictions CNT et tension de surface effective . . . . .	61
4.3.2	Volume critique de nucléation . . . . .	62
4.3.3	Mesures hydrophone à 1 et 2MHz . . . . .	64
4.4	Conclusion partielle . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Autres Liquides</b>	<b>67</b>
5.1	Mesures SPM . . . . .	68
5.1.1	Résultats sur la pression de cavitation en fonction de la température	68
5.1.2	Analyse en terme de tension de surface effective . . . . .	73
5.2	Étude préliminaire de l'éthanol par l'hydrophone optique . . . . .	74
	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>81</b>

# Chapitre 1

## Transitions de phases

### 1.1 Un phénomène omniprésent et pourtant surprenant

Un composé chimique peut exister sous trois phases distinctes : solide, liquide, gaz. En fonction des conditions thermodynamiques, on sera en présence d'une seule ou plusieurs de ces phases. Lorsque l'on modifie ces conditions de façon significative, on pourra observer des transitions d'une phase à une autre. On peut voir, schématiquement, sur la figure 1.1, les limites en pression/température des domaines des différentes phases. Par exemple, ceci permet de comprendre l'apparition de la rosée, qui l'on peut observer au petit matin dans les prairies. Au crépuscule, lorsque la température baisse, la pression de vapeur saturante de l'eau -ligne de coexistence liquide/gaz sur le diagramme 1.1- diminue. Or la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air étant constante à l'échelle de temps d'un coucher de soleil, lorsque la pression de vapeur saturante devient égale à la pression partielle, on voit la formation de gouttes d'eau par condensation. D'autres transitions de phases encore plus familières, sont l'ébullition de l'eau à 100°C ou sa cristallisation à 0°C. Ces phénomènes peuvent également avoir des conséquences graves lorsqu'ils ne sont pas prévus. Un célèbre navire de guerre français<sup>1</sup> a dû rester à quai à cause d'une transition de phase mal-venue. Ici c'est la transition liquide/gaz qui a causé les dégâts. Les hélices de bateaux tournent très vite, or d'après l'équation de Bernoulli, pour un régime où les forces visqueuses peuvent être négligées, on a la relation :  $P + \rho v^2 = \text{Constante}$ , où  $\rho$  est la densité du fluide,  $P$  et  $v$  sont, respectivement, la pression et la vitesse, le long d'une ligne de courant. La vitesse du fluide par rapport à l'hélice provoque un abaissement de la pression. Si la pression égale la pression de vapeur saturante du fluide, on peut voir la formation d'une bulle, par un phénomène appelé cavitation. Or lors de l'implosion de la bulle, l'eau revient à très grande vitesse sur la surface, jusqu'à  $78 \text{ m s}^{-1}$  [2]. La cavitation est similaire à l'ébullition, dans la mesure où il s'agit d'une transition du liquide vers le gaz. Mais on peut nuancer ces deux transitions, en considérant que la cavitation se fait à température constante, en baissant la pression jusqu'à la ligne de coexistence, alors que l'ébullition s'effectue à pression constante. Pour se représenter ces transitions, on peut se référer à la figure 1.1, le gel et l'ébullition que l'on peut observer tous les jours se font à pression constante, et surviennent lorsque l'on

---

1. Le porte avion Charles de Gaulle

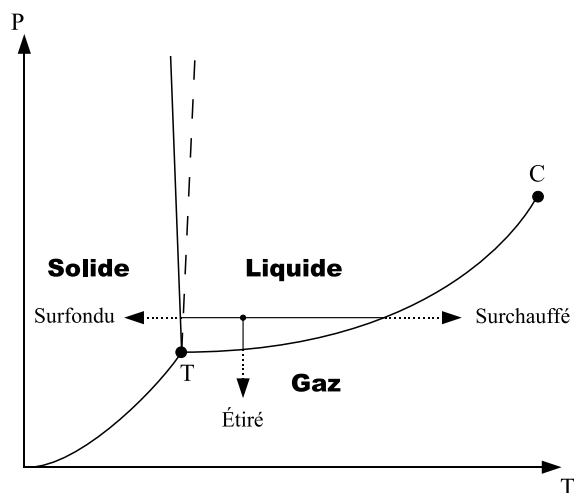


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase de l'eau en coordonnées pression-température ; les courbes pleines indiquent les coexistences de phases ; l'eau étant un cas particulier, la courbe de coexistence liquide/solide tirée représente les substances génériques. Les flèches représentent les trajets thermodynamiques des transitions abordées dans le texte, les parties pointillées indiquent que l'on est dans le régime métastable, le point représente les conditions de pression et température ambiante.

croise les lignes de coexistence liquide/solide et liquide/gaz respectivement, partie pleine des flèches. Or ces phénomènes de transitions de phases, qui semblent se produire à des seuils bien marqués, ne sont en réalité pas toujours si aisés à prévoir. Si l'on regarde les nuages maintenant, l'eau y est présente largement en dessous de  $0^{\circ}\text{C}$  sous forme de gouttelettes micrométriques, elle est alors « surfondu ». Dans les cirrus elle peut rester liquide jusqu'à  $-37.8^{\circ}\text{C}$  [3]. De la même façon, la température à laquelle la vapeur apparaît peut être supérieure à  $100^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique. Dans certains fours à microondes, des malchanceux ont pu faire des expériences de surchauffe -ce qui consiste à faire monter la température d'un liquide au delà de son seuil d'ébullition- en faisant chauffer de l'eau. En effet si le récipient contenant le liquide bouge peu par rapport aux champs d'ondes, et que le maximum d'intensité se situe loin des bords du contenant, l'eau au centre peut être chauffée au dessus de  $100^{\circ}\text{C}$  ou « surchauffée ». Lorsque l'expérimentateur malgré-lui, sort son bol et trempe son sachet de thé, il déclenche une violente ébullition et se procure, au minimum, une bonne frayeur. La différence principale avec le chauffage en casserole, ou en bouilloire, est que la zone la plus chaude n'est pas forcément la paroi du récipient dans un four microonde. Or on voit que l'ébullition dans une casserole commence toujours par des bulles qui se décollent de sa surface (*cf fig. 1.2*). L'eau ne dépasse alors jamais  $100^{\circ}\text{C}$ , qui est la température d'ébullition à pression atmosphérique. Dans le cas du chauffage en four micro-onde, s'il n'y a pas de bulles pré-existantes, l'eau peut atteindre une température supérieure à  $100^{\circ}\text{C}$ , et l'immersion d'un corps extérieur, qui introduira nécessairement des bulles, déclenchera une ébullition violente, du type de celle que l'on peut observer quand de l'eau entre en contact avec de l'huile à température supérieure à  $100^{\circ}\text{C}$ .

En laboratoire, lorsqu'on prend certaines précautions, on peut avoir de l'eau liquide



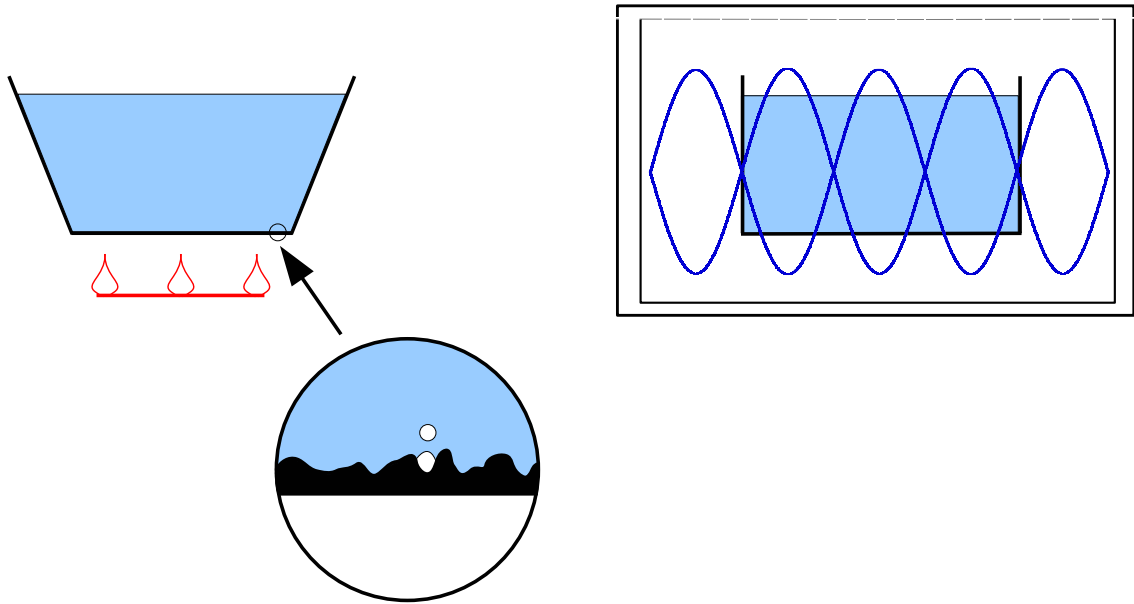


FIGURE 1.2 – À gauche : récipient chauffé par le fond ; à droite : récipient chauffé dans un four micro-onde.

de  $-42^{\circ}\text{C}$  à  $302^{\circ}\text{C}$  [4], soit sur un intervalle de plus de  $300^{\circ}\text{C}$ . Un liquide peut également être étiré, c'est à dire amené en dessous de sa pression de vapeur saturante, voire, si le liquide est suffisamment pur, à pression négative. Sur la figure 1.1, il s'agit de la région indiquée par la flèche pointillée verticale. Un exemple de liquide sous tension est fourni par la sève dans les arbres. Une hypothèse pour comprendre comment les arbres parviennent à faire monter la sève depuis leurs racines jusqu'aux feuilles, implique que le liquide soit sous tension [5]. Dans cette théorie, la sève est aspirée au niveau des stomates équivalent à des pores de taille nanométrique sur les feuilles, par l'évaporation qui s'y produit. Mais il existe de nombreux arbres dépassant les dix mètres, la chute de pression hydrostatique dans la colonne d'eau dépasse alors une atmosphère. Au delà de cette altitude, il faut donc que la colonne retienne une tension mécanique. Dans ce régime le liquide est dit sous tension, car en dessous de sa pression de vapeur saturante. Parfois la colonne rompt par cavitation, faisant un petit « clic », que l'on peut entendre en l'amplifiant [3].

On peut donc se demander comment il est possible, pour un même phénomène en apparence, de se manifester dans des conditions si différentes. Dans certains cas, ceux que nous rencontrons le plus fréquemment, l'eau semble irrémédiablement transiter d'une phase à une autre à des températures bien fixées, alors que, dans d'autres circonstances, on passe d'une phase à une autre à des températures bien au delà des premières. Pour comprendre cela nous allons étudier les caractéristiques des transitions de phase du premier ordre, et plus spécifiquement de la transition liquide gaz, par des considérations énergétiques, puis par une illustration des mécanismes de la nucléation d'une phase au moment de la transition.

## 1.2 Un modèle pour illustration

Tout d'abord précisons brièvement la notion de transition de phase. Une transition de phase est un changement macroscopique des propriétés d'un système provoqué par la variation d'un paramètre extérieur tel que la pression, le champ magnétique ou la température typiquement. Ces phénomènes peuvent être regroupés en deux classes : ce changement peut être progressif, l'ensemble du système passe alors continûment d'un état à un autre, sans que les deux états finaux coexistent ; il s'agit des transitions de phase d'ordre supérieur ou égal à deux, nous reviendrons sur cette qualification dans la suite. La transition peut également s'opérer de façon discontinue, s'amorçant en un endroit localisé du système, les phases sont alors en coexistence ; il s'agit des transitions de phase du premier ordre. Cette thèse porte sur l'étude d'une transition de ce type : la transition liquide-gaz. Pour appréhender ce type de phénomène, on peut utiliser l'équation d'état de van der Waals qui a pour forme :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT, \quad (1.1)$$

où  $b$  est le volume exclu, lié à la taille des constituants du fluide,  $a$  permet de prendre en considération les interactions attractives entre les molécules. Cette équation, proposée en 1873 par van der Waals, repose sur une modification de la loi des gaz parfaits. Elle permet d'appréhender le comportement de certains gaz réels où les interactions entre molécules influent sur le comportement macroscopique du fluide, à des températures élevées. En revanche cette équation ne permet pas de prédictions très précises pour tous les fluides, mais elle présente l'intérêt d'être simple dans sa forme tout en contenant l'essentiel de la physique des transitions de phase du premier ordre. Sur la figure 1.3 on peut voir plusieurs isothermes de cette équation d'état. On peut distinguer deux régimes pour ces isothermes. En dessous d'une certaine température critique  $T_c$ , on peut voir que la pression n'est pas monotone en fonction du volume. La région où la pression diminue quand le volume spécifique diminue est instable mécaniquement. La limite ainsi définie est la spinodale, phénomène qui est inaccessible dans notre expérience, dans la transition liquide-gaz. On peut également voir, sur les isothermes en dessous de  $T_c$ , des paliers en pression. Ces derniers représentent les transitions de phases entre le liquide et le gaz en coexistence. Leur position est déterminée par la règle de Maxwell, en égalant les aires comprises entre ces paliers et leur isotherme correspondante. On peut voir la courbe binodale sur la figure 1.3. Celle-ci représente les positions limites de palier de transition pour les différentes isothermes. Physiquement, la position de ces paliers est déterminée par l'égalité des potentiels chimiques des deux phases en présence au cours de la transition. Au delà de  $T_c$ , nous n'observons plus d'inversion de pente, ni de palier. La transition se fait de façon continue, sans que l'on puisse définir d'interface.

La classification des transitions de phase en premier et deuxième ordre a été introduite par Erhenfest, en s'appuyant sur l'étude des dérivées de l'énergie libre. Dans les transitions de phases entre liquide/solide ou liquide/vapeur, ce sont les dérivées premières de l'énergie libre qui présentent une discontinuité. Par exemple l'entropie :  $S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T$  est discontinue

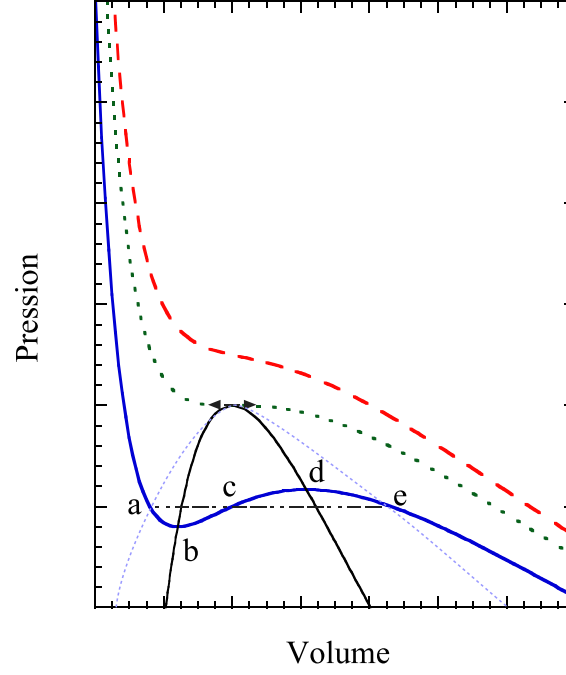


FIGURE 1.3 – Isothermes de l'équation de van der Waals pour trois températures ; La courbe en tirets rouges est pour une température supérieure à  $T_c$  ; la courbe en pointillés vert est à  $T_c$  ; la courbe bleue est à une température inférieure à  $T_c$ . La droite en tiret-pointillé, est le palier de transition de phase liquide/gaz. Le dôme en tirets violet est la binodale ; le dôme noir est la limite spinodale.

pour ces transitions, ce qui a pour conséquence l'existence d'une chaleur latente. C'est la raison pour laquelle ces transitions sont dites du premier ordre. Il existe des systèmes, où la dérivée première est continue, mais où la dérivée seconde ne l'est pas, comme la transition ferro-paramagnétique par exemple. Plus généralement, l'ordre d'une transition dans la classification d'Erhenfest, est l'ordre de la première dérivée discontinue de l'énergie libre.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux transitions de phase du premier ordre, pour des températures inférieures à  $T_c$ . Revenons sur les isothermes de ce régime, et plus précisément au niveau du palier de transition de phase. Nous avons évoqué la limite spinodale, qui est une limite de stabilité mécanique, et que nous ne pouvons par conséquent pas dépasser<sup>2</sup>. En effet, ceci reviendrait à violer l'inégalité  $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T > 0$ , qui est une condition nécessaire pour la stabilité d'un système thermodynamique [6]. Considérons la branche de l'équation de van der Waals à petit volume spécifique, représentée sur la figure 1.3. Si l'on diminue la pression dans le liquide, entre a et b, on peut voir qu'il est possible de passer le palier de transition, sans enfreindre les lois de la thermodynamique. Néanmoins, le liquide n'est pas dans son état de plus basse énergie, qui est la coexistence, il est alors dans un état dit métastable. Il s'agit d'un état précaire, où une petite perturbation

2. Il existe certains systèmes où l'on peut atteindre cette limite (système binaire, confinement de fluide...), mais dans notre cas la dynamique des fluctuations de densité provoquant la nucléation est trop rapide

peut ramener le système dans l'état d'énergie le plus favorable. Cette perturbation peut être extérieure, (apport d'énergie, introduction d'un germe), ou interne (les fluctuations thermiques). L'apparition d'une nouvelle phase se fait localement, par un processus appelé nucléation. Dans la transition liquide-gaz, il s'agit de l'apparition d'une bulle microscopique qui va amorcer la transition. Il existe deux types de nucléation : la nucléation hétérogène et la nucléation homogène. Le premier est dû à la présence d'impuretés, comme dans le cas de l'ébullition évoqué précédemment. La nucléation homogène intervient dans un corps pur, elle est déclenchée par les fluctuations thermiques, et non par une perturbation extérieure au système. Nous allons uniquement décrire ici la nucléation de la transition liquide-gaz autrement appelée « cavitation », et plus particulièrement la cavitation homogène. On a vu que l'équation d'état de van der Waals tient compte d'interactions attractives entre les molécules d'un fluide. Dans la phase liquide ces interactions assurent la cohésion des molécules, et permettent à l'état liquide d'être soumis à des tensions mécaniques. Dans un solide, ce type de sollicitation est une contrainte, et il existe un seuil de résistance pour cette contrainte, au delà duquel intervient la fracture. Dans un liquide les molécules s'arrangent de façon isotrope, en absence de cisaillement, le tenseur des contraintes se réduit donc à un scalaire, la pression. Un liquide soumis à une tension mécanique passe en dessous de sa pression de vapeur saturante, et peut même supporter une pression négative, et la rupture se fait par l'apparition d'une bulle. Néanmoins un liquide sous pression négative est toujours métastable car en dessous de sa pression de vapeur saturante.

Dans cette thèse nous verrons l'intérêt que présente l'étude du seuil de cavitation. Pour commencer nous présentons les concepts de bases qui permettent d'appréhender la cavitation. Nous faisons ensuite un inventaire non-exhaustif des méthodes permettant l'étude de la nucléation de bulle. Après avoir présenté les motivations de cette thèse nous présentons les dispositifs expérimentaux utilisés pour la mesure de la pression de cavitation, en particulier l'hydrophone à fibre optique réalisé dans le cadre de cette thèse. Les résultats expérimentaux, ainsi que leur analyse sont présentés dans les deux derniers chapitres.

## Chapitre 2

# La cavitation dans un liquide-intérêt de l'étude de l'eau

### 2.1 Théorie

#### 2.1.1 Théorie de nucléation classique

Un élément essentiel pour comprendre l'existence d'états métastables à pression négative, est la présence d'interactions attractives dans les liquides. Une manifestation de celles-ci est la tension de surface, que l'on peut comprendre à partir du schéma 2.1 ; en isolant par la pensée un élément de fluide dans le volume, on voit qu'il est soumis à l'attraction des molécules environnantes dans toutes les directions de l'espace. Alors que si l'on considère un élément en surface, on voit qu'il y a une dissymétrie dans les forces d'interaction car les molécules en surface n'ont pas d'interaction avec la vapeur. Or une molécule dans un liquide minimise son énergie en s'entourant d'autres molécules, lorsque l'on crée une interface liquide/vapeur, on doit nécessairement enlever des molécules de ce voisinage, ce qui a un coût énergétique. Ce coût peut être calculé grâce à la tension de surface qui n'est autre que l'énergie par unité de surface liquide/vapeur. Pour avoir une évaluation du seuil de cavitation en pression, nous allons décrire la théorie de nucléation classique (ou Classical

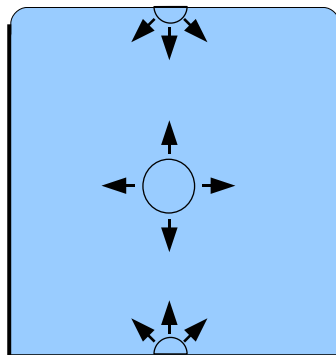


FIGURE 2.1 – Schéma illustrant la tension de surface ; les flèches symbolisent les forces exercées par le reste du volume sur l'élément considéré.

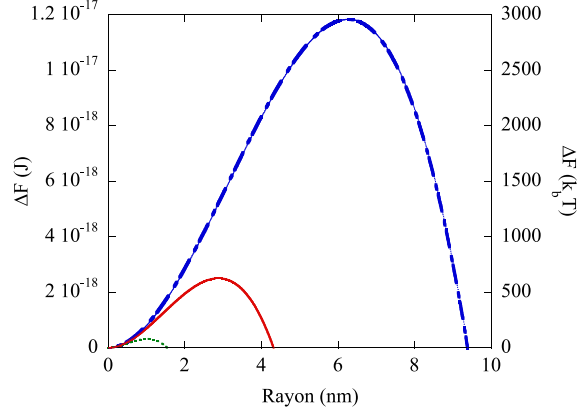


FIGURE 2.2 – Energie libre en fonction du rayon de la bulle dans l’eau à 20°C, pour plusieurs pressions négatives; trait tiret-pointillé bleu : -26MPa; trait continu rouge : -50MPa; pointillés vert : -140MPa

Nucléation Théory, CNT dans la suite du texte). Cette théorie est basée sur l’expression de la différence d’énergie entre un système avec et sans bulle, en deux termes : le premier rend compte de la stabilité de la nouvelle phase quand on passe la ligne de coexistence, le second permet de tenir compte de la tension de surface qui s’oppose à la formation d’une bulle par le coût énergétique de la création d’une interface entre deux phases. Dans notre cas, nous soumettons le liquide à une pression bien en deçà de la pression de saturation  $P_{\text{sat}}$ , le travail minimum à fournir pour créer une bulle de vapeur sphérique, de rayon  $r$  est :

$$\Delta F = \Delta F_{\text{surface}} - \Delta F_{\text{volume}} = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 (P_{\text{sat}} - P)\delta, \quad (2.1)$$

où  $P$  est la pression dans le liquide, et  $\sigma$  la tension de surface, le facteur de Poynting :  $\delta = 1 - \rho_{\text{vap}}(P_{\text{sat}})/\rho_{\text{liq}}(P_{\text{sat}})$  permet de tenir compte du fait que la pression de la vapeur, à l’intérieur de la bulle, n’est pas égale à la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$  à l’équilibre stable [7]. En effet ici la vapeur coexiste avec le liquide à pression négative dont le potentiel chimique est différent du liquide à l’ambiante. Cette correction  $\delta$  ne devient significative que lorsqu’on s’approche du point critique. Pour des températures basses, typiquement jusqu’à  $0.8T_c$  cette correction reste inférieure à 2% pour les liquides étudiés ici. C’est pourquoi nous n’en tiendrons pas compte dans la suite de cette présentation, mais cette correction sera néanmoins nécessaire pour commenter les résultats d’autres expériences.

La compétition du terme de surface, en  $r^2$ , et du terme de volume, en  $r^3$  induit la présence d’un maximum dans  $\Delta F$ . Ce maximum est la barrière d’énergie à franchir pour que la fluctuation de densité amorce la nucléation. Pour cela il faut que la bulle atteigne un certain rayon critique :  $r_c$ . Sur la figure 2.2 on peut voir que la barrière d’énergie est d’autant plus faible que le système est métastable, de plus le rayon de nucléation devient plus faible. Le rayon critique est déduit de la pression par la relation :

$$r_c = \frac{2\sigma}{P_{\text{sat}} - P}. \quad (2.2)$$

À partir d’une certaine pression, la cavitation est déclenchée par les fluctuations de densité liées à l’agitation thermique. Cette pression dépend de la barrière d’énergie comme

suit :

$$P = P_{\text{sat}} - \left( \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{E_b} \right)^{1/2}. \quad (2.3)$$

Ces fluctuations ont une amplitude suivant une distribution de probabilité normale, la cavitation est donc un processus stochastique, thermiquement activé. Les statistiques de cavitation ont été décrites au cours de la thèse de Herbert [8]. Nous présentons ici les formules nécessaires pour l'analyse des statistiques de cavitation, sans entrer dans les détails.

Le taux  $\Gamma$  d'un processus thermiquement activé est donné par le poids de Boltzmann soit :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp \left( -\frac{E_b}{k_b T} \right), \quad (2.4)$$

où  $\Gamma_0 = \frac{k_b T}{h} \frac{1}{4/3\pi r_c^3}$  est le taux volumique de fluctuations de densité dont l'amplitude est suffisante pour déclencher la nucléation. Cette expression provient de l'étude de la cavitation dans l'hélium, sa pertinence dans l'étude d'autres liquides est discutable, mais ce terme intervenant dans un logarithme, sa valeur n'affecte que très peu le seuil prédit. Dans la mesure où nous allons considérer des systèmes métastables de petites tailles, on peut utiliser la loi de Poisson pour les événements rares et indépendants. La loi de probabilité d'avoir un événement dans un volume  $V$  pendant un temps  $\tau$  est alors :

$$\Sigma = 1 - \exp(-\Gamma V \tau) \quad (2.5)$$

La probabilité de caviter,  $\Sigma$ , dépend essentiellement de l'énergie de barrière  $E_b$  comme on peut le voir sur la formule suivante :

$$\Sigma = 1 - \exp \left( -\Gamma_0 V \tau \exp \left( \frac{-E_b}{k_b T} \right) \right), \quad (2.6)$$

$V\tau$  permet de prendre en compte les paramètres de l'expérience. Il s'agit du volume étiré et du temps pendant lequel il est étiré. La cavitation étant déclenchée par des fluctuations de densité, la probabilité de cavitation sera plus grande si l'on étire un grand volume de liquide pendant longtemps, car on aura plus de sites où nucléer et plus de temps pour voir une fluctuation de grande amplitude arriver. Nous définissons le seuil de cavitation comme la tension au sein du liquide pour laquelle la probabilité  $\Sigma$  vaut 1/2. Ce qui nous permet d'évaluer  $E_b$  à la pression de cavitation dans notre expérience par la relation :

$$E_b = k_b T \ln \left( \frac{\Gamma_0 V \tau}{\ln 2} \right). \quad (2.7)$$

En utilisant la valeur trouvée pour  $E_b$  par l'équation 2.7 on obtient une évaluation de la pression de cavitation. À ce seuil de pression, on peut faire un développement de  $E_b(P)$  en pression, on obtient alors pour  $\Sigma$  l'expression suivante :

$$\Sigma = 1 - \exp \left( -\ln 2 \exp \left( \xi \left( \frac{P}{P_{\text{cav}}} - 1 \right) \right) \right), \quad (2.8)$$

avec

$$\xi = -\frac{P_{\text{cav}}}{k_b T} \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_{\Sigma=1/2}. \quad (2.9)$$

L'équation 2.8 est une sigmoïde, que l'on appellera « courbe en S » dans la suite en raison de sa forme. Le  $\xi$  est une grandeur importante, qui représente la pente de la barrière d'énergie en fonction de la pression au seuil de cavitation. Nous verrons dans la suite comment on peut extraire de cette mesure des informations sur la nucléation au niveau nanoscopique.

Par cette approche la barrière d'énergie, pour une pression finie, n'est jamais strictement nulle. Or, comme nous l'avons vu par l'étude de l'équation d'état de van der Waals, il existe une limite à l'étirement d'un liquide qui est la spinodale. De plus, on peut voir que la CNT ne prend pas en compte l'épaisseur de l'interface liquide-vapeur ; or en regardant l'ordre de grandeur du rayon critique de nucléation sur la figure 2.2 qui est de quelques nm, on peut s'interroger quant à la validité de pareille considération. De la même façon, la taille nanoscopique du germe de nucléation incite à se demander si la forme sphérique de la cavité est justifiée. La tension de surface, qui est une grandeur macroscopique, doit également être utilisée avec précaution, dans la mesure où celle-ci est mesurée pour des interfaces planes.

La CNT constitue néanmoins une approximation convenable pour la majorité des liquides simples, et pour différents types de nucléation, nous l'utiliserons donc pour confronter nos résultats.

Il existe des théories plus raffinées, comme la théorie de la fonctionnelle de densité (ou DFT pour Density Functionnal Theory). Cette dernière consiste à calculer la densité d'énergie libre en chaque point d'un système homogène en additionnant deux termes :

- Un terme associé à la densité d'énergie libre dans le système homogène :  $f(\rho)$
- Un terme associé à la densité d'énergie de la distribution de densité non-homogène de l'interface :  $\nabla\rho$

Ces termes permettent de calculer l'énergie libre totale du système  $F$  en intégrant sur tout le volume :

$$F = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r (f(\rho) + \lambda(\nabla\rho)^2), \quad (2.10)$$

avec  $\lambda$  un paramètre positif. On trouvera les détails du modèle de DFT dans la référence [9] et une application à l'eau réalisée par Caupin [10] à la quelle nous comparerons nos résultats. L'intérêt de cette approche réside dans la prise en compte de l'épaisseur de l'interface, on trouve de cette façon des résultats moins négatifs que par la CNT.

### 2.1.2 Théorème de nucléation de Oxtoby et Kashchiev [1]

Ce théorème nous permet de calculer à partir d'une donnée statistique, qui est le  $\xi$  défini précédemment, la taille critique de la cavité au moment de la nucléation. En se basant sur des arguments thermodynamiques et sans faire d'hypothèse sur la géométrie de la cavité, ni sur l'interface entre les deux phases au moment de la nucléation, on a par ce théorème la relation :

$$\frac{dE_b}{d\Delta\mu} = -n^*, \quad (2.11)$$

où  $\Delta\mu$  est l'écart entre le potentiel chimique à l'équilibre et celui du système où survient la nucléation,  $n^*$  est l'excès de molécules dans le noyau critique. Dans le cas de la conden-



sation, on peut considérer que c'est le nombre de molécule dans le volume critique. Dans le cas de la cavitation il s'agit du nombre de molécules à enlever du volume critique pour que la bulle croisse. En effet la nucléation d'une bulle survient lorsque, dans le régime métastable, une fluctuation de densité induit une diminution locale de densité suffisamment importante pour qu'une bulle croisse. Le  $n^*$  est alors un défaut de molécule. Dans nos expériences nous avons accès à la mesure de  $\xi = \frac{P_{\text{cav}}}{k_b T} \left( \frac{\partial E_b}{\partial P} \right)_T$ . Pour utiliser cette grandeur, le théorème de nucléation peut s'écrire :

$$n_{\text{cav}} = \left( \frac{\partial E_b}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial \Delta \mu} \right)_T = \frac{k_b T}{P_{\text{cav}}} \xi \left( \frac{\partial P}{\partial \Delta \mu} \right)_T, \quad (2.12)$$

où  $n_{\text{cav}}$  est ici le nombre de molécules dans le volume de la bulle critique. En utilisant la relation de Maxwell pour l'énergie libre à température constante on a :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \Delta \mu} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial n}{\partial \Delta V} \right)_{T,\mu} = \rho, \quad (2.13)$$

en utilisant ces deux dernières relations on trouve :

$$\left( \frac{\partial E_b}{\partial P} \right)_T = \frac{n_{\text{cav}}}{\rho_{\text{cav}}} = v_c, \quad (2.14)$$

où  $v_c$  est le volume critique de nucléation. Il est donc possible d'évaluer une grandeur microscopique comme le volume de la bulle critique, à partir de données statistiques.

## 2.2 Bilan expérimental

Depuis Huygens, qui fut le premier à l'étudier expérimentalement en 1662, la cavitation a été le sujet de beaucoup d'expériences et cela, par différentes méthodes. Nous en présentons ici quelques-unes que nous avons sélectionnées parmi celles qui atteignent les pressions les plus négatives, pour pouvoir les comparer à nos résultats dans la suite. Nous décrirons également une expérience de surchauffe réalisée dans l'éthanol et l'heptane que nous avons également étudiés. Pour une revue plus complète des expériences de cavitation et de surchauffe, nous conseillons au lecteur les références : [11] et [12].

### 2.2.1 Méthode des vases de Berthelot

Cette méthode inventée par Marcellin Berthelot consiste à soumettre un fluide à une pression négative en abaissant la température à volume constant. On peut voir le principe sur la figure 2.3. En a, le récipient, dont le volume est considéré constant pendant toute l'expérience, contient le liquide et sa vapeur en coexistence. On augmente la température, ce qui a pour effet de résorber progressivement le volume de vapeur (en b sur la figure). Lorsque la bulle disparaît complètement, à la température  $T_{\text{disp}}$  en c, on connaît la densité du liquide. Ensuite, on diminue la température. Si le liquide mouille parfaitement la surface de l'enceinte la bulle ne réapparaît pas tout de suite, en d. Le système quitte la ligne de coexistence pour suivre une isochore. La densité étant une fonction décroissante de la température, et le liquide ne pouvant faire varier son volume, il est étiré à mesure que la

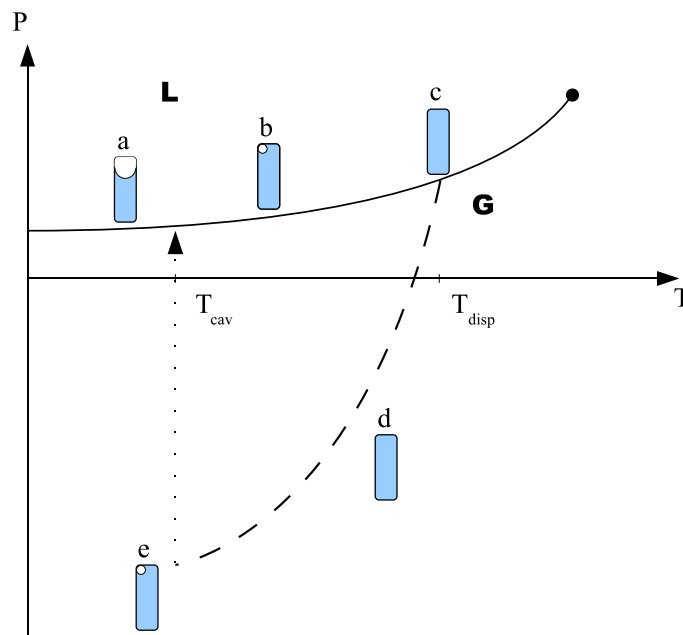


FIGURE 2.3 – Diagramme de phase en coordonnées P-T, avec une inclusion dont l'état de remplissage dépend de la position dans le diagramme. La courbe en tirets représente une isochore.

température diminue. À un certain seuil, à  $T_{\text{cav}}$  en e, le liquide rompt, et le système retourne à la coexistence. Par cette méthode, Berthelot a atteint une pression négative de -5MPa à 18°C [13]. Cette valeur repose sur la mesure du volume de la bulle après la cavitation. Speedy et Henderson [14] ont également utilisé la méthode des vases de Berthelot pour mesurer la densité de l'eau à pression négative. Ici la pression est mesurée grâce à la déformation du récipient. On peut voir sur la figure 2.4 le dispositif utilisé. L'hélice de pyrex qui surmonte le récipient constitue une jauge de Bourdon. Celle-ci se contracte ou se détend en fonction de la pression et fait ainsi tourner le miroir qui y est soudé. Il est possible de faire une calibration à pression positive dans une cellule haute pression. Les dimensions réduites du capillaire font que le volume d'eau est de l'ordre du  $\text{mm}^3$ , mais le liquide sous tension est en contact avec des parois. Pour éviter que la nucléation soit déclenchée à la surface du capillaire de pyrex, celui-ci est préalablement rincé sous pression avec de l'acide fluorhydrique, qui a pour effet de ronger le verre. Ceci, en plus de nettoyer parfaitement le verre, réduit l'épaisseur de la paroi du capillaire jusqu'à ce que l'hélice ait la bonne élasticité, et augmente sa résistance en enlevant les défauts de surface. Une fois le tube rempli d'eau pure, la température est augmentée jusqu'à ce que la pression dans le dispositif soit de 40MPa, pression à laquelle le système est laissé pendant une heure. Ceci a pour effet de faire pénétrer l'eau dans les anfractuosités du récipient. Grâce à toutes ces précautions, cette expérience a atteint -16MPa à 38°C, ce qui est une valeur très négative compte tenu de la taille de leur système, ainsi que de la présence de parois.

Le principe des vases de Berthelot est également utilisé dans la méthode des inclusions de quartz. Ici le récipient est microscopique, comme on peut le voir sur la figure 2.5, on

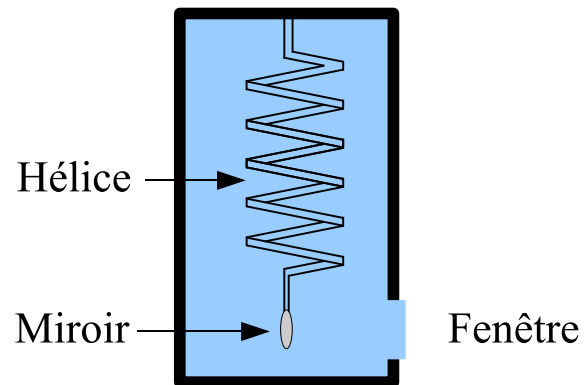


FIGURE 2.4 – Schéma de principe du dispositif de vase de Berthelot utilisé par Henderson et Speedy ; lorsque la pression varie dans l'hélice celle-ci se déforme et le miroir tourne.

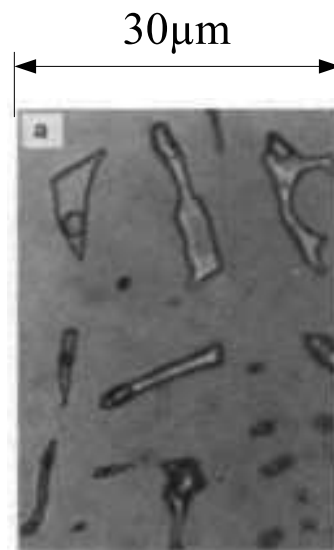


FIGURE 2.5 – Photographie d'inclusions de quartz après cavitation, on peut voir l'interface liquide/vapeur. Issue de [15].

a un diamètre de quelques microns. De plus ces inclusions sont en quartz, plus inerte que les borosilicates comme le pyrex avec l'eau. La différence principale est la taille du volume contenant le liquide. Dans les mesures faites dans les vases de Berthelot, le volume est de l'ordre du  $\text{mm}^3$ , alors que dans les inclusions il est de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Ceci permet d'avoir moins de germes et ainsi diminuer le risque de voir de la cavitation hétérogène. Ces inclusions sont réalisées en trempant dans de l'eau à température ambiante, des cristaux préalablement chauffés entre 300 et 400°C. Ce qui a pour effet de créer de nombreuses fractures. Pour sceller les inclusions, les cristaux sont ensuite mis dans un autoclave et soumis à de fortes pressions, entre 250 et 500MPa, à haute température entre 650 et 700°C pendant plusieurs jours. Cependant de par leur mode de fabrication, on ne peut sonder directement la pression. La grandeur mesurée est donc la densité au moment où l'on quitte l'équilibre liquide-vapeur, en c, à  $T_{\text{disp}}$  sur la figure 2.3. Pour évaluer la pression il faut convertir cette densité à la température  $T_{\text{cav}}$  en pression par une équation d'état. Mais comme les données expérimentales dans le régime des pressions négatives sont très rares, on doit utiliser une extrapolation des équations connues à pression positive. La validité de cette extrapolation peut être discutée, dans la mesure où les inclusions atteignent le plus haut degrés de métastabilité. en effet, le record de pression négative dans l'eau est de -140MPa à 42°C [15], ce qui est très loin de la région où les équations d'états de l'eau ont été établies.

### 2.2.2 Arbres artificiels

Récemment Tobias Wheeler et Abraham Stroock [16], ont développé une nouvelle technique pour étirer l'eau, en s'inspirant de la façon dont les arbres acheminent leur sève des racines jusqu'à leurs feuilles. Pour ce faire Wheeler *et al* ont utilisé des hydrogels polymérisés dans lesquels de petites cavités sphériques de rayon  $100\mu\text{m}$  sont créées. On peut voir sur le schéma 2.6, le principe de cette expérience. Ces hydrogels sont un enchevêtrement de polymères d'hydroxyéthyl méthacrylate et de l'eau. Les cavités sont donc remplies d'eau, et communiquent avec l'extérieur à travers l'enchevêtrement des polymères. Les gels contiennent de l'eau pure. En les disposant dans une enceinte en présence d'eau contenant des sels, il est possible de soumettre l'eau contenue dans les cavités à une pression négative. Ceci est dû à la différence de pression de vapeur saturante entre l'eau pure et la solution saline. En effet en écrivant l'égalité des potentiels chimiques en présence on a :

$$\mu_{\text{liq}} = \mu_0(T) + \int_{P_{\text{atm}}}^{P_{\text{liq}}} \tilde{V}_{\text{eau,liq}}(P', T) dP' = \mu_{\text{vap}} = \mu_0(T) + \int_{p_{\text{eau,sat}}}^{p_{\text{eau}}} \frac{RT}{p'} dp', \quad (2.15)$$

où  $\mu_0(T)$  est le potentiel chimique de l'eau à température T,  $\tilde{V}_{\text{eau,liq}}$  est le volume de l'eau liquide,  $P_{\text{liq}}$  est la pression au sein du liquide à l'équilibre,  $p_{\text{eau,sat}}$  est la pression de vapeur saturante dans l'air, R est la constante des gaz parfaits, et  $p_{\text{eau}}$  pression partielle de vapeur d'eau dans l'air. En considérant la vapeur d'eau comme gaz parfait et le liquide incompressible, on obtient par intégration :

$$P_{\text{atm}} - P_{\text{liq}} = -\frac{RT}{\tilde{V}_{\text{eau,liq}}} \ln(a_{\text{eau,vap}}), \quad (2.16)$$

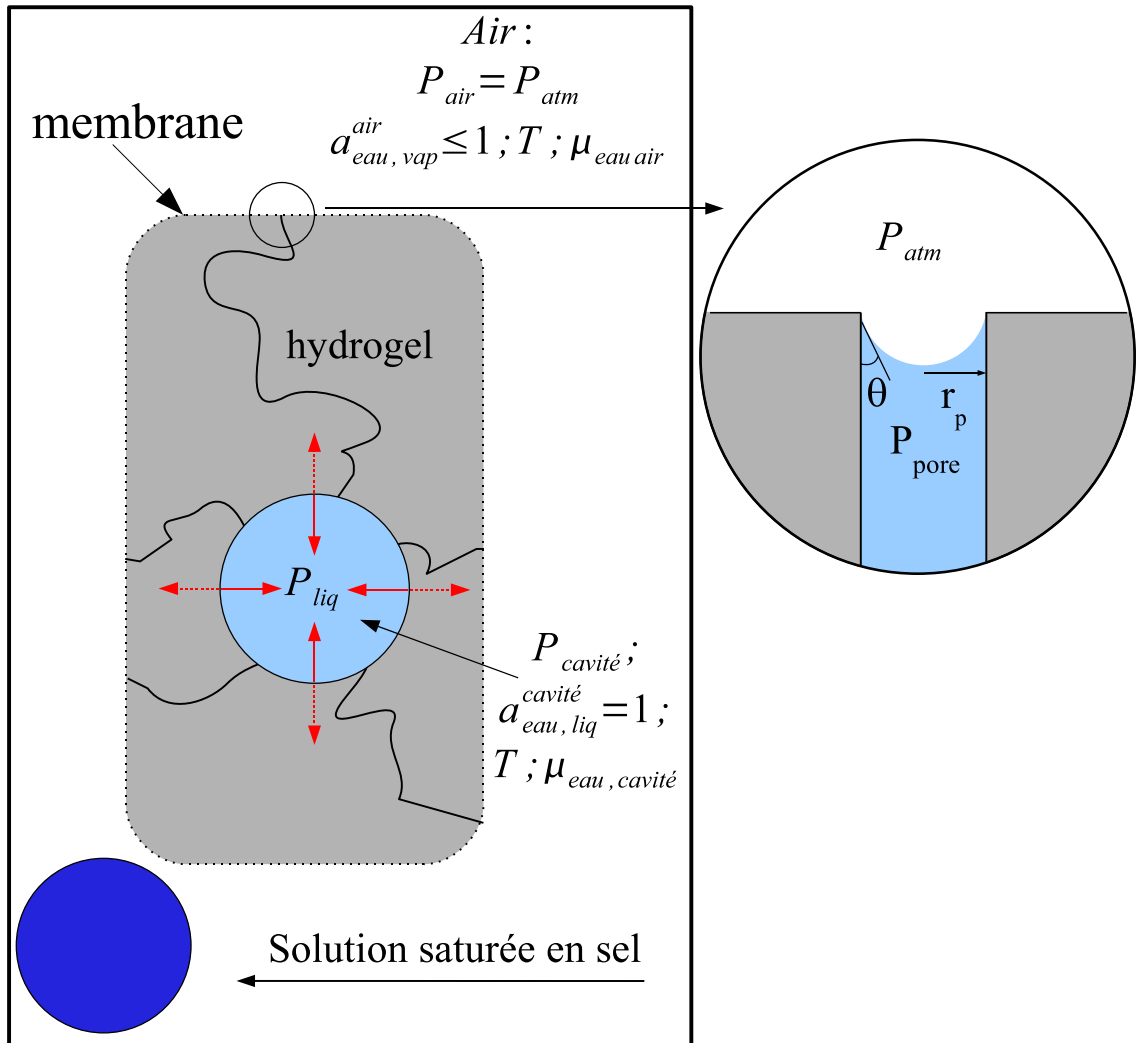


FIGURE 2.6 – Schéma de principe de la méthode des hydrogels ; à gauche hydrogel avec une cavité(pas à l'échelle) ; à droite : interprétation schématique en terme de canal équivalent.

où  $a_{\text{eau,vap}}$  est l'activité de la vapeur d'eau dans l'air, définie comme  $p_{\text{eau}}/p_{\text{eau,sat}}$ . En utilisant différentes solutions salines, dont la pression de vapeur saturante est plus élevée que l'eau pure, on contrôle l'activité. Wheeler *et al* peuvent ainsi soumettre l'eau à une pression négative suffisante pour observer la cavitation. Le système peut supporter des pressions négatives importantes grâce à la taille nanoscopique des pores où s'effectue l'évaporation, représentés sur le schéma 2.6. En effet la loi de Laplace permet de prédire la différence de pression au niveau de tels pores par la formule :  $\Delta P = P_{\text{air}} - P_{\text{pore}} = 2\sigma \cos \theta / r$ . L'image de pores est pratique pour faire sentir comment le gel peut soutenir une pression négative, mais en réalité il n'existe pas de tels canaux. Le gel constitue avec l'eau une solution en équilibre avec la vapeur saturée. Pour avoir égalité des potentiels chimiques en surface, la pression dans le liquide doit être inférieure à sa pression de vapeur saturante, et peut devenir négative si l'activité devient suffisamment faible. Pour plus de détails sur cette technique, nous invitons le lecteur à consulter la référence [17]. Cette technique a permis d'atteindre une pression de cavitation de -22.15MPa à température ambiante. De plus cette méthode a permis de mesurer la statistique de nucléation comme on peut le voir sur la figure 2.7

### 2.2.3 Onde acoustique

Une onde acoustique est une succession de surpressions et de dépressions au sein d'un fluide. Si ce fluide est un liquide très pur, contenant peu de gaz dissous, et lorsque l'amplitude des ondes est suffisante, il est possible d'atteindre des pressions négatives.

Galloway a utilisé une onde stationnaire produite par un résonateur sphérique. L'amplitude de l'onde sonore est mesurée avec un microphone piezoélectrique. Dans ces travaux le seuil de cavitation est défini comme le point où « la cavitation survient une fois par minute, alors qu'une réduction de 10% du pic de pression acoustique, ne déclenchera pas de cavitation dans un laps de temps de 15 minutes ». Par cette méthode il a observé que la pression de cavitation à 22°C varie de -0.1MPa dans de l'eau distillée saturée en air, à -20MPa pour de l'eau distillée dégazée saturée à 0.02%. Greenspan et Tschiegg [18] ont atteint des pressions de l'ordre de -20MPa, à l'aide d'ondes stationnaires produites dans un cylindre en acier inoxydable contenant de l'eau distillée et dégazée. Le seuil de cavitation est ici défini en fonction du temps passé par le système sous pression négative. À -16MPa le système reste plusieurs minutes sans caviter à 30°C alors qu'à -21MPa ce temps se réduit à quelques secondes.

Comme nous le verrons dans la suite, nous utilisons une méthode acoustique pour étirer le liquide. Celle-ci consiste à envoyer des salves ultrasonores, de 6 cycles, focalisées dans un petit volume.

### 2.2.4 Salve de température

Nous présentons ici une méthode de surchauffe. Comme il a été mentionné, cavitation et ébullition sont des phénomènes semblables. À haute température, il est possible de déclencher la transition liquide vapeur à pression constante, alors qu'à basse température

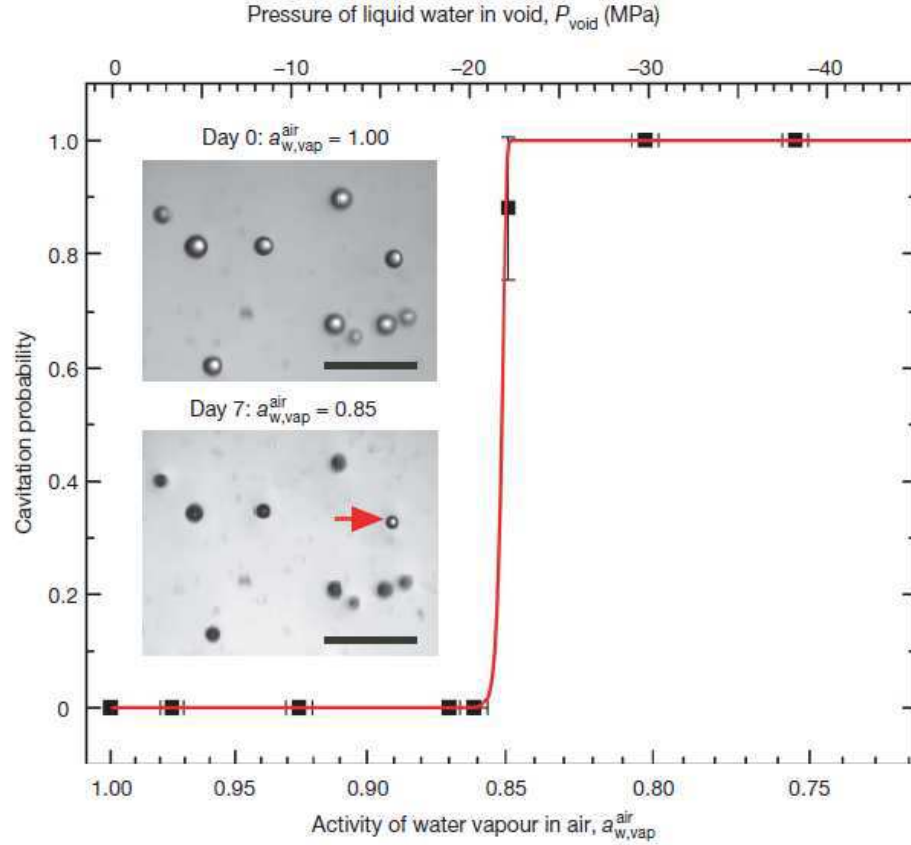


FIGURE 2.7 – Probabilité de nucléation dans les cavités de l’hydrogel en fonction de l’activité ; la pression indiquée sur l’axe supérieur, est calculée à l’aide de l’équation 2.16 pour chaque activité. 100 cavités ont été observées pour mesurer la probabilité de nucléation : carrés noirs. La courbe rouge est un ajustement par courbe en S comme décrit plus haut. Les encarts photographiques montrent des exemples de cavités réalisées dans les hydrogels. La barre d’échelle mesure  $500\mu\text{m}$ . Après avoir atteint l’équilibre avec une activité de  $0.849\pm$

, la majorité des cavités ont nucléé. La flèche rouge indique un cavité pleine de liquide.

Figure issue de [16].

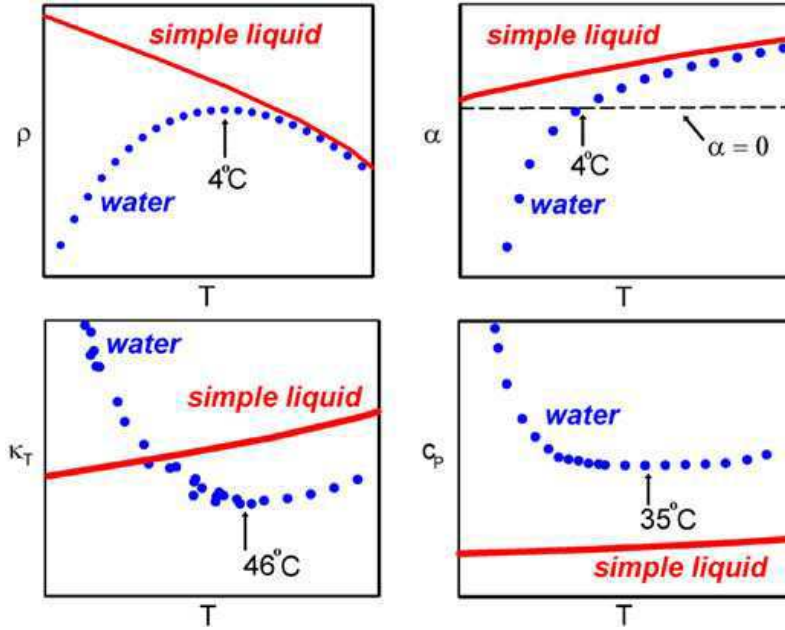


FIGURE 2.8 – Dépendance en fonction de la température de : (a) densité ; (b) le coefficient de dilatation isobare ; (c) la compressibilité isotherme ; (d) la capacité calorifique isobare. Le trait continu représente l'eau ; le trait tireté : un liquide générique comme l'heptane, l'éthanol et le DMSO. Figure issue de [3].

on doit étirer le liquide pour provoquer l'apparition d'une bulle par nucléation homogène. Nous verrons que nous pouvons comparer nos résultats à des expériences de surchauffe dans la suite du texte. Le principe des expériences par salve de température est le suivant : un fil de platine est parcouru par une forte intensité, pendant un court laps de temps,  $10\mu\text{s}$  typiquement. Quand une bulle apparait la résistivité du fil varie, ce qui permet de détecter l'évènement. Après une calibration en température de la résistance du fil, on peut mesurer  $T_{\text{cav}}$ . Skripov *et al* ont pu mesurer cette température pour plusieurs pressions statiques imposées au liquide. Cette technique a permis de mesurer une  $T_{\text{cav}}$  de  $302^\circ\text{C}$  dans l'eau à pression atmosphérique [19], ce qui est très proche des prédictions CNT. Vinogradov et Pavlov ont étudié d'autres liquides à haute température, en particulier l'éthanol et l'heptane [20]. Pour ces liquides ils ont utilisé conjointement les salves de températures synchronisées avec des ondes planes acoustiques, ce qui leur a permis de surchauffer et étirer le liquide simultanément. Comme nous le verrons dans la suite, leurs résultats sont proches de la CNT.

## 2.3 L'eau, un liquide à part

### 2.3.1 Considérations moléculaires

L'eau est le liquide le plus répandu sur terre. Bien que familier, ce composé reste néanmoins mystérieux sous bien des aspects pour qui l'étudie en profondeur. En effet on peut voir sur la figure 2.8, que ses paramètres thermodynamiques ont une dépendance très diffé-



rente de celle de la grande majorité des autres liquides. Ces anomalies sont principalement dues à la présence de deux types d'interaction dont les longueurs caractéristiques sont différentes. L'eau possède un moment dipolaire non négligeable, de 1,8D, ainsi que deux sites propices à l'établissement de liaisons hydrogène (liaison H dans la suite). Si l'on compare à l'éthanol, qui possède un moment dipolaire du même ordre que celui de l'eau, et d'un site propice aux liaisons H, on voit que cette opposition est un peu naïve. En effet l'éthanol a des propriétés thermodynamiques similaires à celles des liquides, comme les hydrocarbures par exemple, dépourvus de moment dipolaire et de site donneur/accepteur de liaisons H. Le point essentiel pour expliquer une partie des anomalies, est la structuration induite par les liaisons hydrogène dans l'eau, qui n'existe pas dans l'éthanol. Cette structuration, observée dans des simulations de dynamique moléculaire de l'eau surfondue, est schématisée sur la figure 2.10. Les molécules d'eau se lient par des liaisons H en pentamères de forme tétraédrique ; ceci constitue la brique de base du liquide. Cet arrangement est néanmoins transitoire, et la durée de vie des liaisons H dans le liquide est de l'ordre de la picoseconde. Lorsqu'on s'intéresse à la dynamique de l'eau on peut voir qu'il existe deux temps caractéristiques [21, 22] : un temps long de l'ordre de 1ps, qui est interprété comme le temps de réarrangement par destruction/création de plusieurs liaisons H. Le second temps caractéristique plus court, de l'ordre de 0.1ps, correspondrait à des relaxation de la structure, par réarrangement des liaisons H sans rupture. L'existence de ces deux temps distincts peut être interprétée comme la manifestation de ces deux arrangements de pentamère. Dans le premier, les pentamères interagissent à courte portée, premier puits, dans le second ils sont liés par liaisons H, second puits. Ce dernier est plus profond, et donc favorable énergétiquement. En revanche, la figure 2.10 ne rend pas compte de la dépendance angulaire des interactions. La création d'une liaisons H demande une certaine configuration des molécules, or celle-ci est plus volumineuse, car plus contraignante géométriquement, ce qui a pour effet de diminuer l'entropie. Il y a donc compétition entre l'abaissement de l'énergie par la création de liaisons H, et l'augmentation de l'entropie, par création de liaisons à courte portée, moins contraignantes géométriquement.

En considérant que l'eau sous forme de glace est uniquement liée par des liaisons H, on peut alors comprendre pourquoi celle-ci flotte sur le liquide, ainsi que la pente de la courbe de coexistence liquide/solide dans le diagramme 1.1<sup>1</sup>. De la même façon, le maximum de densité apparaît comme une manifestation de la compétition entre les liaisons courte et longue portée. À 0°C la proportion de liaisons H est importante, sachant que la structure hexagonale de la glace est due au réseau de liaisons H. L'effet de l'augmentation de température est de diminuer la proportion de liaisons H, et donc augmenter la densité. À partir de 4°C, la densité diminue comme dans les liquides habituels. Les liaisons H influent également sur la viscosité qui, en dessous de 33°C, diminue quand la pression augmente. On peut voir sur la figure 2.9 ce comportement singulier, pour plusieurs températures. Ici, cette dépendance inhabituelle peut être expliquée par le fait que la pression diminue

1. D'après les relations de Clapeyron pour le potentiel de Gibbs, on a  $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = (\frac{\partial S}{\partial V})_T$ . La glace a une entropie plus faible que l'eau, mais son volume spécifique est plus important, ceci explique que la pente de  $P(T)$  est négative.

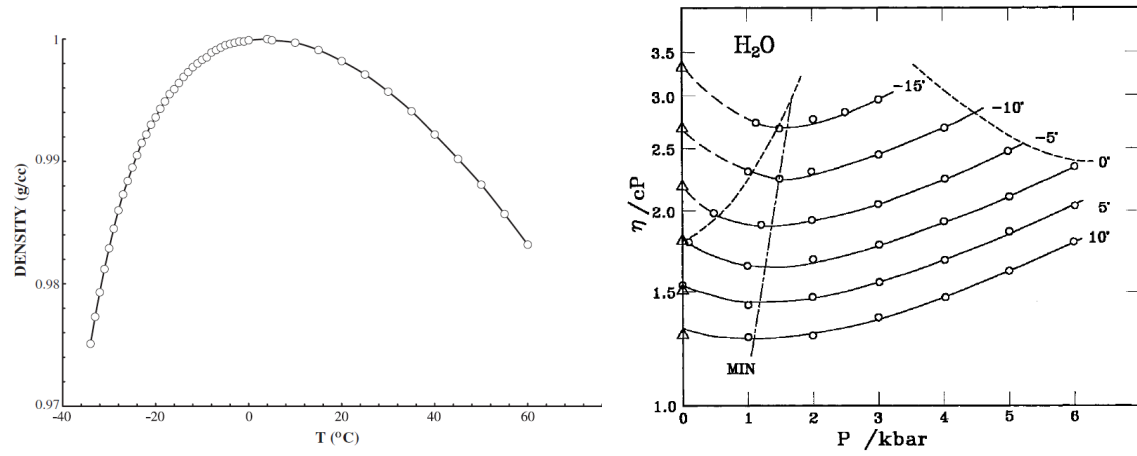


FIGURE 2.9 – Deux conséquences de la structure locale de l'eau induite par les liaisons H ; à gauche densité à  $P_{\text{sat}}$  en fonction de la température, les point expérimentaux viennent de [23, 24] ; à droite la viscosité en fonction de la pression pour plusieurs températures, les courbe tiretées indiquent les limites de la phase liquide, la courbe en tirets-pointillés indique le minimum ; ces deux figures proviennent de [3].

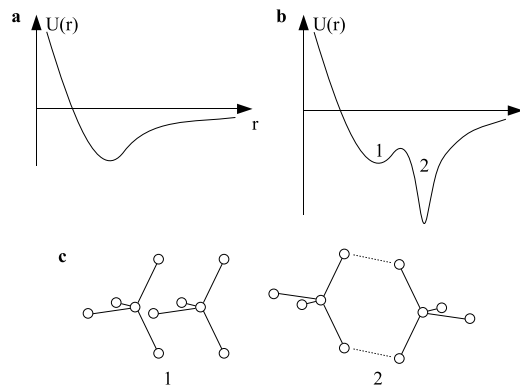


FIGURE 2.10 – Potentiels d'interaction en fonction de la distance entre molécules ; a : pour un liquide normal ; b : pour l'eau ; c : arrangements des pentamères pour les deux puits de potentiel.

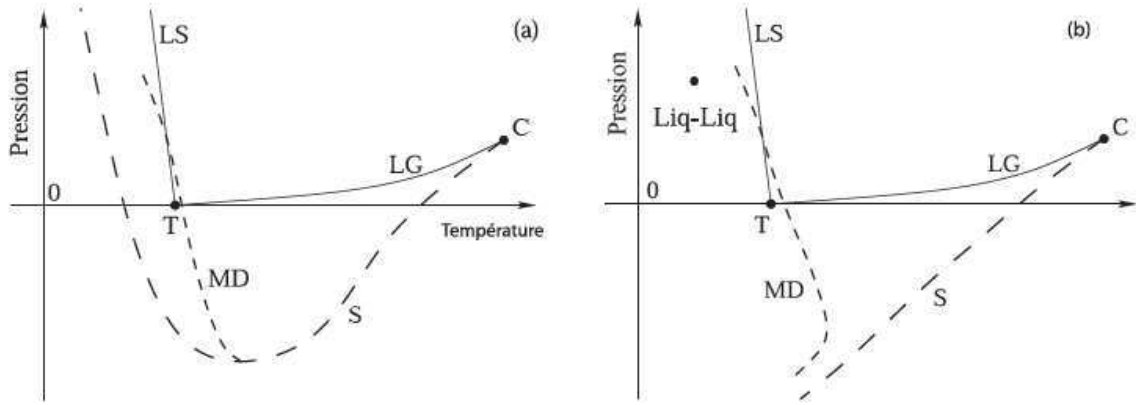


FIGURE 2.11 – Diagrammes de phase de l'eau en coordonnées P-T ; les traits en tirets longs représentent les spinodales, les tirets courts les lignes de maximum de densité(LDM) prévues dans chaque modèle ; à gauche modèle de Speedy où la LDM rencontre la spinodale ; à droite : modèle de Yamada où la LDM change de pente et ne rencontre pas la spinodale.

le volume disponible par molécule, ainsi la proportion de liaisons H diminue. Ces liaisons étant plus énergétiques que celles à courte-portée, ceci fait diminuer la viscosité.

### 2.3.2 Les anomalies du régime surfondu

De nombreuses singularités de l'eau peuvent être appréhendées par les liaisons H, néanmoins il reste des anomalies encore incomprises, comme celles que l'on peut voir sur la figure 2.8 sur la compressibilité isotherme, et la capacité calorifique isobare (respectivement,  $\chi_T$  et  $C_P$ , dans la suite) dans le régime surfondu. Ces anomalies sont actuellement très étudiées, et il existe plusieurs *scénarii* pour les expliquer que nous allons présenter ici brièvement.

#### Théorie de la spinodale ré-entrante (The stability limit conjecture)

Pour expliquer la forte augmentation de  $C_P$  et  $\chi_T$  cette théorie s'appuie sur l'existence d'une ligne de maximum de densité dans l'eau. Sur la figure 2.11. En effet si la pente de celle-ci ne s'inverse pas à pression négative, celle-ci devra croiser la ligne spinodale. Or pour des raisons thermodynamiques, Speedy a montré [25] que cela impliquait une inversion de la pente de la spinodale liquide/vapeur. Celle-ci remonterait à pression positive dans le régime surfondu. Or la présence d'une spinodale influe grandement sur les propriétés thermodynamiques d'un système.

#### L'hypothèse d'un second point critique

Cette hypothèse provient de simulations de dynamique moléculaire réalisées par Poole *et al* en 1992 [26]. Ces travaux présentent les anomalies du régime surfondu comme l'effet de la proximité d'un point critique dans le régime surfondu. Ce point critique viendrait au bout d'une transition de phase du premier ordre liquide haute densité/basse densité. Le liquide haute densité serait semblable à l'eau stable, alors que le liquide basse densité serait constitué, statistiquement, de plus de zone ordonnées par des liaisons H. Cette image est

appuyée par la découverte de deux structures de glace d'eau amorphes de densités différentes.

Contrairement à la stability limit conjecture, dans ce modèle la spinodale liquide/gaz est monotone, en revanche on voit pour des pressions proches de la limite spinodale, un changement de pente dans la LDM. Depuis les travaux de Poole *et al* il y a eu de nombreuses autres études de simulations prédisant cette transition liquide/liquide.

### Le scénario sans singularité (The singularity free scenario)

Cette explication repose sur la présence d'un maximum de densité dans l'eau [27]. En effet en considérant les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_{P, \text{TMD}} = \frac{v^{-1}(\partial^2 v / \partial T^2)_{P, \text{TMD}}}{(dP/dT)_{\text{TMD}}} \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \alpha_P}{\partial P}\right)_T \quad (2.18)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P. \quad (2.19)$$

La TMD est la température de maximum de densité, où  $\alpha_P = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = 0$ . Les indices "P" et "TMD" indiquent que nous considérons les dérivées directionnelles, P constant, ou le long de la TMD respectivement. Comme  $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P$  est positif sur la TMD, et que pour l'eau à pression positive  $(dP/dT)_{\text{TMD}}$  est négatif comme on peut le voir sur la figure 2.11, les équations précédentes impliquent que, partant de n'importe quel point de la TMD, on ait :

- Augmentation de  $\chi_T$  de l'eau lors d'un refroidissement isobare.
- Augmentation de  $\alpha_P$  lors d'une compression isotherme, et que celui-ci devienne négatif pour une décompression isotherme.
- Diminution de  $C_P$  lors d'une compression isotherme.

Ici c'est donc l'anomalie de densité qui entrainerait les comportements singuliers de l'eau dans la zone de surfusion. Ce scénario présente l'intérêt de se baser sur des arguments thermodynamiques simples pour expliquer les variations importantes des grandeurs évoquées précédemment. Ici, la spinodale ne présente pas de minimum.

## 2.4 Enjeux et motivations de cette thèse

Un moyen de discriminer de l'un des *scénarii* présentés serait de sonder la dépendance en température de la spinodale liquide vapeur à température ambiante. À l'heure actuelle, il n'existe pas d'expérience en mesure d'atteindre la spinodale. Néanmoins, il a été montré par Caupin [10], que la limite de cavitation présentait une dépendance en température similaire à celle de la spinodale. Ceci a été la motivation de la thèse d'Éric Herbert. Les résultats trouvés sont parmi les plus métastables, et sont très reproductibles. Cependant, ils sont trop éloignés de la théorie pour pouvoir se prononcer en faveur d'une théorie ou d'une autre. Pourtant, les mesures du seuil de cavitation réalisées par Zheng *et al.* dans

des inclusion de quartz [28], incitent à penser que l'on peut atteindre des régimes de pression suffisamment proches de la théorie pour trancher. Mais les expériences menées dans les inclusions ne peuvent sonder les températures pour lesquelles la pression de cavitation prédite par les théories est significativement différente. Au cours de la thèse d'Éric Herbert [29], un soin très important a été pris pour se prémunir de la cavitation hétérogène, et de nombreux tests ont été effectués pour vérifier que l'on observait bien la limite de cavitation homogène. Herbert a mesuré une pression de cavitation à -22MPa, à 40°C, alors que dans les inclusions on trouve -140MPa 42°C [28].

Il subsistait cependant un doute dans la comparaison de ces valeurs. Comme on a pu le voir, les inclusions permettent la mesure directe d'une densité de cavitation et la pression annoncée en est la conversion par une équation d'état extrapolée. Or à un tel degré de métastabilité, on peut se demander si une extrapolation reste valable. En effet, si, dans la zone où elle est extrapolée, l'équation d'état présente une forte non-linéarité, il se pourrait que la pression atteinte soit en fait moins négative qu'annoncée.

Dans cette thèse nous avons fait en sorte de répondre aux questions suivantes :

- **Quelle est la densité de cavitation dans la méthode acoustique ?**

Pour répondre à cette question, nous avons construit un hydrophone à fibre optique. Comme nous le verrons dans le chapitre dédié aux instruments, cet appareil permet une mesure quasi-directe de la densité dans notre expérience de cavitation acoustique.

- **Est-ce que le désaccord entre la pression de cavitation acoustique dans l'eau et la théorie varie avec la température ?**

Nous avons étudié la limite de cavitation de l'eau sur un intervalle de température bien plus étendu que ce qui avait été fait jusqu'à maintenant par des méthodes autres que les inclusions. Ceci nous permet de comparer nos résultats à la CNT ainsi qu'aux inclusions jusqu'à une température de 190°C.

- **Est-ce que la pression de cavitation acoustique dans des liquides ne présentant pas d'anomalies, est en meilleur accord avec la CNT ?**

Nos méthodes de mesures nous permettent de mesurer la pression, ainsi que les statistiques de cavitation dans de nombreux liquides. Nous avons choisi trois liquides pour leur tension de surface, et leurs interactions moléculaires, afin de pouvoir comparer à l'eau. En comparant les accords des résultats obtenus dans d'autres liquides avec les prédictions théoriques, on discutera de la validité de la CNT pour prédire le seuil de cavitation dans tous les liquides.



## Chapitre 3

# Dispositifs expérimentaux

Comme il a été mentionné dans la première partie, il existe de nombreuses méthodes pour soumettre un liquide à une pression négative. Au cours de cette thèse, nous avons exclusivement utilisé un dispositif acoustique, constitué d'une céramique piézo-électrique hémisphérique, permettant de générer des salves d'ultrasons focalisés. Pour mesurer l'amplitude de cette onde dans l'eau et d'autres liquides, nous avons mis en oeuvre deux méthodes complémentaires. L'une permet l'évaluation de la pression de cavitation et a largement été décrite dans la thèse de mon prédécesseur, Éric Herbert [8, 29]. Il s'agit de la méthode de pression statique dont le principe sera rappelé brièvement. L'autre, permet une mesure de la densité pendant le passage de l'onde acoustique. La part la plus importante de ce chapitre sera consacrée à cette dernière : l'Hydrophone à Fibre Optique (ou Fiber Optic Probe Hydrophone, FOPH dans la suite du manuscrit) [30].

### 3.1 Cavitation acoustique

L'intérêt des ultrasons focalisés dans l'étude de la cavitation réside dans leur capacité à solliciter un petit volume de liquide pendant une courte période de temps, et ce, loin de toute paroi. Nous minimisons ainsi considérablement la probabilité de voir de la cavitation hétérogène. Pour générer les ultrasons, nous utilisons une céramique piézoélectrique hémisphérique (*cf fig. 3.1*).

#### Céramiques

Les céramiques piézo-électrique utilisées sont en PZT (Plomb-Zirconium-Titanate, C5800) de marque Channel Industries, de forme hémisphérique. Ces coques constituent des transducteurs électromécaniques, capables de convertir une tension électrique en mouvement mécanique, ou inversement. Les céramiques sont excitées à leur fréquence de résonance en épaisseur, ce qui, de par leur forme, produit une onde acoustique focalisée, à la fréquence d'excitation. Nous en avons utilisé de deux diamètres différents que l'on peut voir sur la figure 3.1.



FIGURE 3.1 – Transducteurs piezo-électriques utilisés dans cette thèse ; à gauche : céramique 16/20mm, fréquence de résonance : 1MHz ; à droite : céramique 13/15mm, fréquence de résonance : 2MHz.

La convergence de l'onde se fait au point focal acoustique, de forme ellipsoïdale et situé au centre du plan équatorial, pendant une durée très brève. Les calculs de la probabilité de nucléation font intervenir le produit du volume et de la durée de l'expérience,  $V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$  (cf section 2.1.1). L'estimation de ce produit est rendue délicate par le fait que la pression dans l'onde acoustique varie dans le temps et dans l'espace. Une première estimation de  $V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$  peut être obtenue en fixant un seuil au delà duquel nous considérons la pression constante et uniforme. Pour estimer notre  $V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$  on considère que la pression est constante lorsque sa variation est inférieure à 1% [29]. Pour une céramique 1MHz, le volume sollicité est de l'ordre de  $200\mu\text{m}^3$  pendant une durée de 45ns, ce qui fait un  $V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$  de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{-11}\text{m}^3\text{s}^1$ . Pour une céramique 2MHz on divise par  $16^1$ . Les expériences présentées dans cette thèse mettent donc en jeu des taux de nucléation- $J = 1/V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$ - de  $6.67 \cdot 10^{10}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$  et  $1.07 \cdot 10^{12}\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$  à 1 et 2MHz, respectivement. Par ailleurs, le liquide étiré se trouve loin de toute paroi, ce qui nous affranchit des problèmes de mouillage et de cavitation hétérogène due aux gaz piégés dans les anfractuosités des récipients.

Dans la mesure où nous voulons mesurer des grandeurs thermodynamiques au seuil de cavitation, on peut se demander si l'on est bien à l'équilibre en sollicitant ainsi le liquide. Pour cela il faut comparer le temps pendant lequel le liquide est à pression négative relativement constante et le temps nécessaire pour que les collisions permettent aux molécules d'explorer les différents états possibles en une durée très courte devant l'échelle de variation de pression, de l'ordre de 20ns pour une onde à 2MHz. Or le temps de réarrangement moléculaire sont au maximum de 20ps dans les liquides étudiés ici [31,32]. Cet écart de trois ordres de grandeurs permet de considérer que la pression et la densité sont bien définies sur des échelles grandes devant les échelles moléculaires bien que courtes devant la période de l'onde.



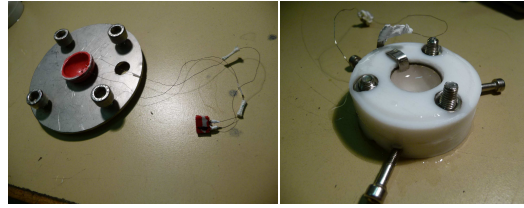


FIGURE 3.2 – À gauche : céramique 1MHz recouverte de vernis cosmétique et fils de cuivre vernis collés à la laque argent posée sur son support en acier inoxydable permettant de la positionner au centre du cristalliseur ; à droite support mécanique en téflon et acier inoxydable ; un fil d’acier inoxydable est en contact avec le dessous de la céramique, un fil de cuivre verni est relié à l’électrode en acier inoxydable.

### Excitation électrique

Nous avons connecté les céramiques différemment selon le liquide étudié et la technique de mesure du seuil utilisée. Pour la méthode de pression statique, nous n’avons pas de problème d’oxydation des électrodes, car il n’y a pas de contact en les liquides étudiés et l’atmosphère. Nous avons donc utilisé les céramiques telles quelles, avec les électrodes nues. Nous les avons connectées en fabricant un support assurant un contact électrique mécanique. En revanche, les mesures réalisées au moyen de l’hydrophone optique, sont effectuées en récipient ouvert à l’air. Dans l’eau, pour éviter les problèmes d’oxydation des électrodes, nous avons verni la coquille sur toute sa surface, (3 couches, *cf fig. 3.2*). La connexion est faite au préalable en collant des fils de cuivre vernis de  $110\mu\text{m}$  de diamètre à la laque argent qui est une colle conductrice. Dans l’éthanol, qui dissout le vernis, nous avons construit un support permettant une connexion mécanique, du type de celle utilisée dans la méthode de pression statique. Ce support est fait de téflon et d’acier inoxydable 304L pour l’électrode et les vis (*cf fig. 3.2*). Dans tous les cas, la masse est connectée à l’électrode extérieure. En comparant aux résultats obtenus dans une cellule étanche remplie avec de l’eau dégazée, nous avons pu vérifier que ni le pyrex du cristalliseur, le téflon du support ou le vernis sur la céramique perturbaient les statistiques de cavitation.

On peut voir sur la figure 3.3 les différents éléments de notre dispositif pour générer des ondes acoustiques. Pour exciter les transducteurs, nous avons utilisé un amplificateur radio-fréquence (40kHz-15MHz) de marque (Ritec, modèle GA2500). Celui-ci amplifie des salves de 4 ou 6 cycles (*cf fig. 3.4*), à la fréquence de la céramique utilisée, produites par un générateur de fonctions arbitraires (Textronix AFG 3021). Le gain de l’amplificateur est piloté par une tension de contrôle appliquée par la sortie analogique d’une carte National Instruments (DAQ NI 6014). Deux micro-secondes avant d’émettre la salve, le générateur de fonction arbitraire émet également une porte 0/5V de  $10\mu\text{s}$ , qui déclenche l’amplification.

En augmentant progressivement la tension aux électrodes, on entend des bulles imploser. Nous comptons ces dernières en mesurant l’écho créé par la cavitation et reçu par la céramique, qui sert alors de microphone (*cf fig. 3.4*). Cet écho est dû à la réflexion de

1. Le temps de sollicitation est divisé par 2, et le volume par  $2^3$

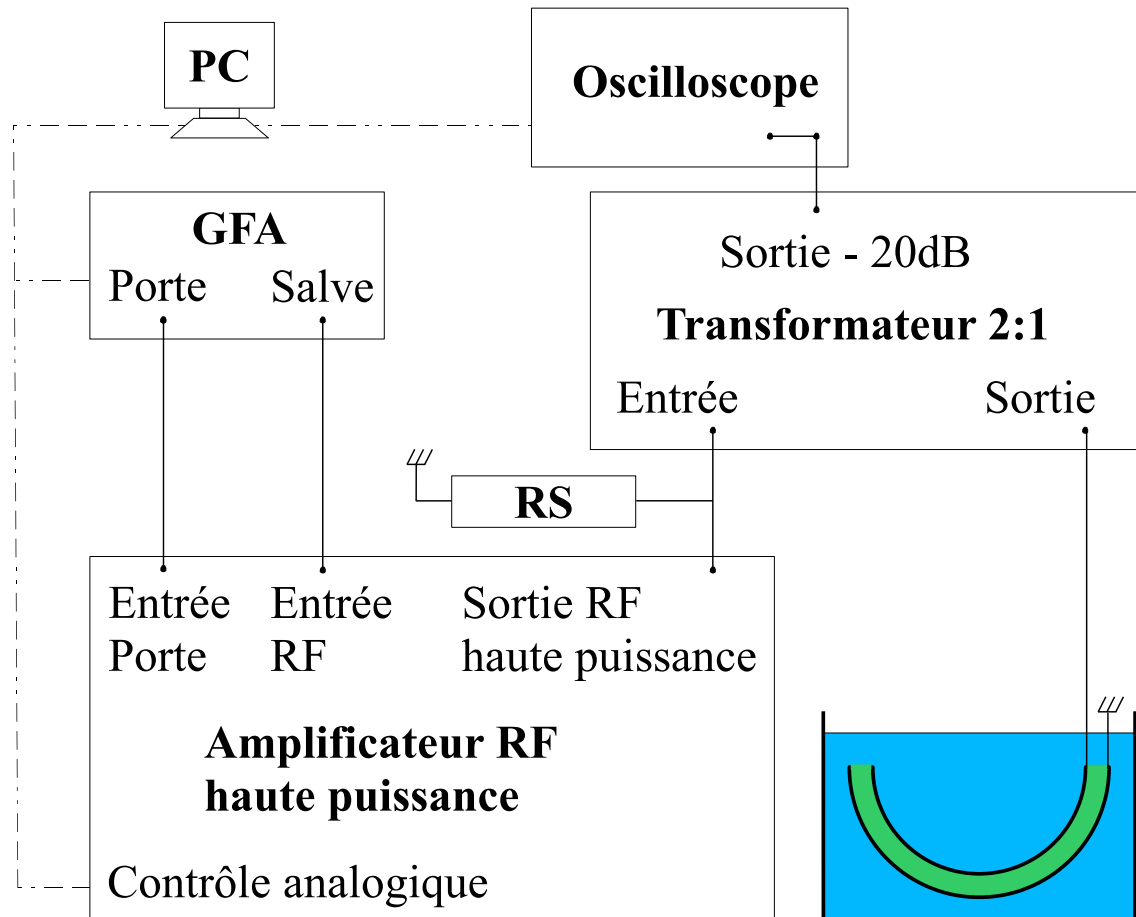


FIGURE 3.3 – Schéma du dispositif acoustique. RF : Radio Fréquence ; GFA : Générateur de Fonction Arbitraire ; RS : Résistance de Shunt ; les traits pleins symbolisent les connexions électriques ; les traits en tirets : les signaux envoyés/reçus par le PC.

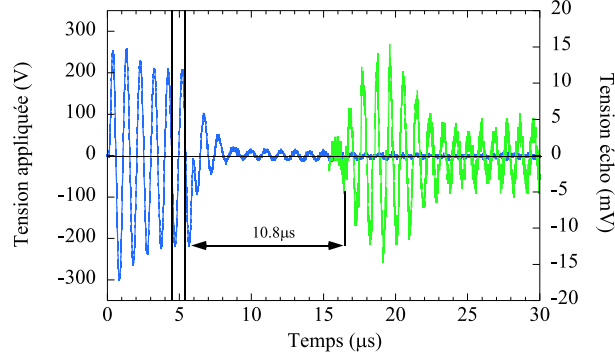


FIGURE 3.4 – En bleu : salve de 6 cycles à 1MHz à  $V_{\text{cav}}$ , échelle de gauche ; en vert résultat de la soustraction des signaux reçus par la céramique avec et sans cavitation, échelle de droite ; Les traits verticaux indiquent le cycle choisi pour mesurer la tension rms.

l'onde acoustique à l'interface eau-vapeur. Cette méthode a été validée par des tests faits par Herbert dans [8]. Les bulles ont été dénombrées de trois façons différentes : par l'écho, par le bruit qu'elles font en implosant, et par une méthode optique consistant à faire passer un faisceau laser au niveau du point focal acoustique. Ces trois méthodes ont donné des résultats cohérents. Nous avons choisi celle de l'écho pour sa facilité de mise en oeuvre car nous n'avons pas besoin de matériel supplémentaire dans la mesure où il suffit de mesurer le signal électrique émis par la céramique. Sur la figure 3.4 on peut voir l'amplitude du signal quand une bulle apparaît. La courbe verte correspond à la soustraction du signal électrique créé par la céramique en l'absence de bulle, avec le signal quand l'écho revient frapper la surface du transducteur. La mesure a été prise à 20°C, et on peut voir que l'écho arrive bien après le temps de vol attendu ; sachant que la vitesse du son est de  $1482\text{m.s}^{-1}$ , le rayon intérieur de 8mm, le temps de vol, entre le moment où la salve est envoyée, et le moment où l'écho est reçu, est de  $10.8\mu\text{s}$ . La mesure de l'intervalle représenté par la double flèche sur la figure permet bien de retrouver ce temps. Nous considérons ici le temps entre le début de l'écho et le dernier cycle d'excitation, car la probabilité de voir la cavitation au cours de ce dernier est beaucoup plus importante qu'au cours des cycles précédents. Nous reviendrons sur ce point dans la suite. La tension rms (« root mean square » :  $\sqrt{\langle V^2 \rangle}$ ) est mesurée sur l'intervalle de temps indiqué sur la figure 3.4.

Cette méthode acoustique nous permet une mesure très reproductible des statistiques de cavitation (*cf fig. 3.5 et 3.7*). Sur la figure 3.5, chaque point est mesuré sur 400 salves, on peut voir sur ces figures la qualité de l'ajustement de nos données par la fonction sigmoïde décrite dans la section 2.1.1. Sur les statistiques prises sur 5 points/400 coups (*cf fig. 3.5*) le  $\chi^2$  normalisé est de 6.6, ce qui est un peu élevé. Cette mesure permet néanmoins une bonne évaluation du seuil car la variation de  $V_{\text{cav}}$  entre avant et après les expériences n'excède pas 0.5%, et nous verrons que cette variation est sans conséquence pour les résultats. Sur des courbes avec plus de précision, comme sur la figure 3.7, où les 25 points sont mesurés pour 1000 salves, le  $\chi^2$  normalisé est de 1.7 (en pondérant les points par l'erreur binomiale). Dans chaque cas la fréquence de répétition des salves est de 1.75Hz. Cette fréquence permet de dénombrer précisément les bulles ; une fréquence plus élevée conduirait à risquer

de compter deux fois un événement car les bulles mettent un certain temps à disparaître. Un temps plus long augmenterait inutilement le temps d'acquisition. À partir de ces statistiques, nous définissons le seuil de cavitation comme la sollicitation pour laquelle on a une probabilité de 1/2 de voir la cavitation se produire. Avec le seul dispositif acoustique, nous ne pouvons mesurer qu'une tension de cavitation ; pour relier celle-ci à une grandeur physique, nous allons utiliser deux techniques très différentes, décrites dans la suite : la méthode de pression statique, qui donne une évaluation de la pression de cavitation, et l'hydrophone à fibre optique, qui permet la mesure de la densité.

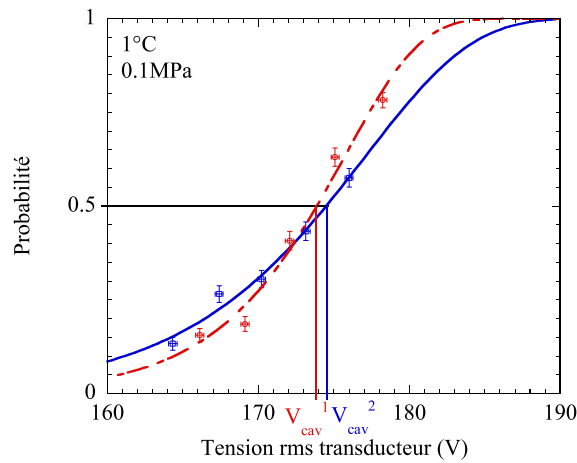


FIGURE 3.5 – Probabilité de cavitation en fonction de la tension rms (root mean square) ; points rouges/bleus : mesures expérimentales réalisées avant expérience de mesure de densité et après ; chaque point est la probabilité sur 400 salves de 6 cycles ; ajustement fait avec une fonction sigmoïde.

## 3.2 Méthode de la pression statique

### 3.2.1 Principe

La méthode de pression statique (SPM pour Static Pressure Method, dans la suite du texte) a largement été décrite dans [8] et [29]. On peut voir sur la figure 3.6 un schéma de principe de l'enceinte supportant des pressions jusqu'à 18MPa dans laquelle on introduit la céramique. La SPM consiste à mesurer, en faisant une courbe en S, comme sur la figure 3.5, la tension de cavitation d'un liquide soumis à une pression statique.

En répétant cette opération pour plusieurs pressions statiques, on voit qu'il existe une relation linéaire entre la tension de cavitation multipliée par la densité, et la pression statique imposée. Sur la figure 3.6, on peut voir un exemple d'expérience SPM à 130°C, où l'on a mesuré la tension de cavitation pour cinq pressions statiques : 1, 2.5, 4, 6 et 8MPa. En abscisse chaque tension de cavitation est multipliée par la densité de l'eau à la pression statique imposée. Les pressions évaluées étant loin de la limite spinodale, nous pouvons supposer que nous sommes dans un régime linéaire. L'ajustement des données est fait par

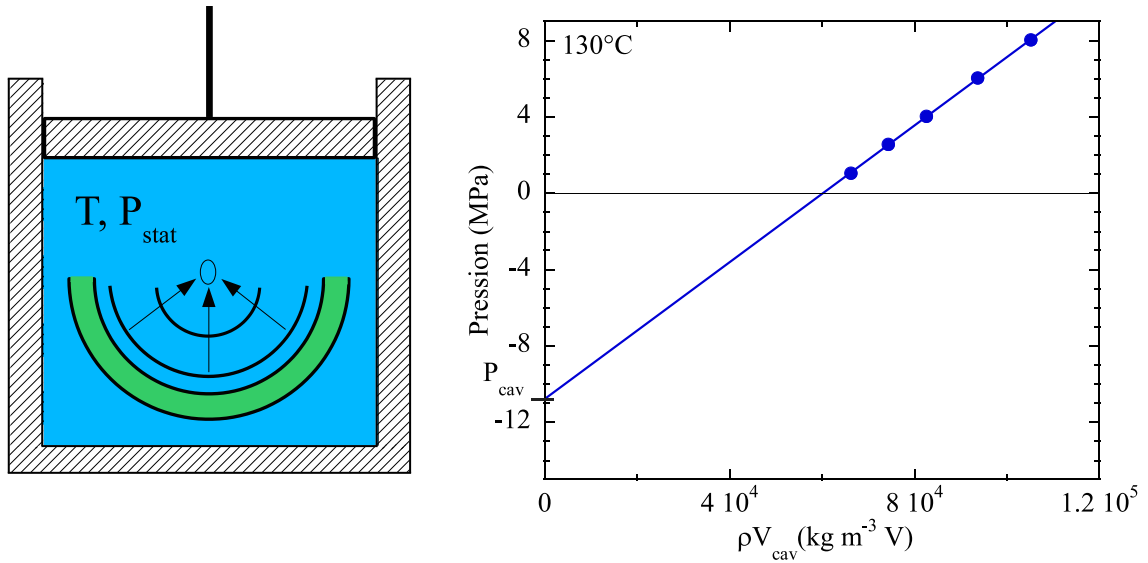


FIGURE 3.6 – À gauche : schéma de principe de la méthode SPM ; une céramique dans une cellule thermostatée dont on peut faire varier la pression de 0.1 à 10MPa, à droite : relation entre pression et tension aux bornes du transducteur. Les points sont les mesures de tensions de cavitation en fonction de la pression statique imposée. La pression de cavitation  $-P_{\text{cav}}$  découle de l'extrapolation de la droite passant par les points expérimentaux.

l'équation  $P_{\text{stat}} = \rho V_{\text{cav}} + P_{\text{cav}}$ . En extrapolant cette relation à tension nulle, on obtient une estimation de la pression de cavitation. Par ailleurs cela nous permet d'effectuer une calibration de la tension aux bornes du transducteur en pression. On peut alors présenter les courbes en S dans les coordonnées probabilité/pression. On voit sur la figure 3.7 la probabilité en fonction de la pression évaluée à partir de la conversion de la tension rms par la relation linéaire obtenue en ajustant les points de la figure 3.6.

Nous avons pu réaliser des mesures précises des statistiques de cavitation jusqu'à 150°C au delà, la température était stable à  $\pm 1^\circ\text{C}$  avec une période d'une heure ; or si ces variations n'empêchaient pas la mesure de pression de cavitation au delà de 150°C, car la mesure du seuil de cavitation pour chaque pression statique prend 20min, temps pendant lequel la température peut être considérée constante, la mesure des statistiques de cavitation n'était pas possible. En effet, en raison du temps nécessaire pour prendre 25 points de 1000 salves chacun (4h environ), les fluctuations de températures entraînent de variation de la pression statique au cours de la mesure et, de fait, biaisent la statistique.

### 3.2.2 Intérêts et limites de la SPM

Cette méthode a pour avantage de permettre l'étude de liquides très purs et dégazés. On peut voir sur la figure 3.8 comment nous procédons pour éliminer les gaz dissous. Nous abaissons la pression en surface du liquide à l'aide d'une pompe sèche (BOC-Edwards, XDS-10) tout en le soumettant à des ultrasons pour faciliter l'ébullition. En effet, pour ne pas engorger la pompe, en lui faisant aspirer trop de vapeur d'eau, nous procédons à froid, l'opération de dégazage dure jusqu'à ce que l'ébullition se fasse par bouffées, au milieu

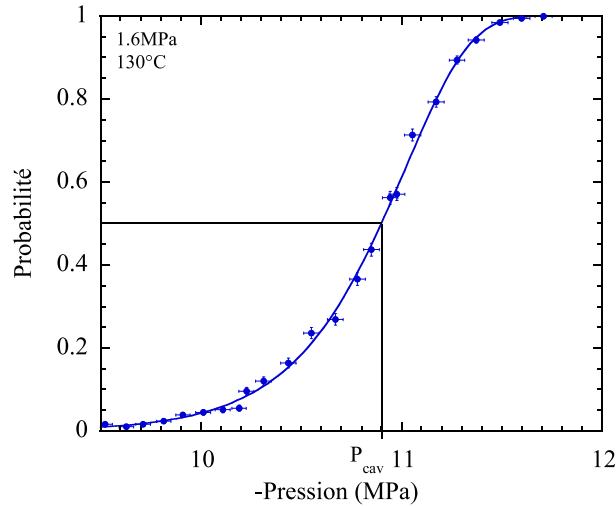


FIGURE 3.7 – Courbe en S précise 25 points de 1000 salves chacun, obtenue sous une pression statique de 1.6MPa, l’ajustement est fait par la sigmoïde décrite en sec.

du liquide, et non plus de façon continue. Ce changement de régime indique qu’il y a une diminution significative de la concentration de gaz dissous, ce qui prend environ 15min. Ensuite nous pouvons transvaser les liquides sans que ceux-ci soient en contact avec l’air. Une fois dans l’enceinte il n’y a plus de risque de contamination par des poussières ou par les gaz de l’atmosphère. Par ailleurs, les liquides dans l’enceinte ne sont en contact qu’avec de l’acier inoxydable, et les électrodes en argent de la céramiques, ce qui réduit les risques de contamination.

La SPM permet donc une évaluation de la pression de cavitation dans un milieu très pur, mais cette mesure n’est pas directe. Comme on peut le voir sur la figure 3.6, la pression de cavitation est déterminée par extrapolation linéaire de la relation  $P_{\text{stat}}(\rho V_{\text{cav}})$ . Or cette relation constitue une sous-évaluation de la pression de cavitation. En effet, si l’on se réfère aux simulations de Appert *et al* [33] on peut s’attendre à des effets non linéaires, dus à l’impédance acoustique et au facteur géométrique de focalisation. Cette extrapolation linéaire conduit à négliger la concavité de la relation  $P(\rho V)$  visible sur la figure 3.9.

Par ailleurs, cette extrapolation a des conséquences sur la valeur du  $\xi$  des courbes en S. En effet le  $\xi$  physique s’exprime en fonction de la pression :  $\xi_P = \frac{P_{\text{cav}}}{k_b T} \left( \frac{\partial E_b}{\partial P} \right)_{P_{\text{cav}}}$ , alors que, lorsqu’on effectue une courbe en S précise, nous mesurons un  $\xi$  en fonction d’une tension :  $\xi_V = \frac{V_{\text{cav}}}{k_b T} \left( \frac{\partial E_b}{\partial V} \right)_{V_{\text{cav}}}$ . Si l’on fait le rapport des deux on obtient :

$$\frac{\xi_P}{\xi_V} = \frac{P_{\text{cav}}}{V_{\text{cav}}} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\text{cav}}, \quad (3.1)$$

et donc :

$$\xi_P = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial \ln P} \right)_{\text{cav}} \xi_V. \quad (3.2)$$

On voit que la forme de  $P(V)$  peut influencer sur la valeur  $\xi_P$ . On ne pourra donc pas utiliser les résultats SPM de mesure de  $\xi$  pour déterminer le volume critique par le théorème de nucléation d’Oxtoby décrit dans la section 2.1.2, sans une calibration plus directe de la tension délivrée à la céramique.

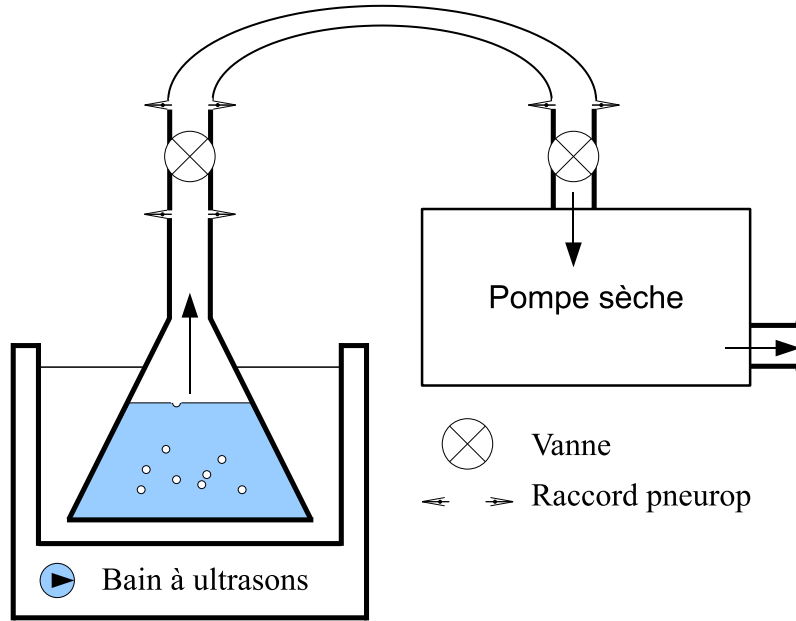


FIGURE 3.8 – Schéma du dispositif utilisé pour dégazer les liquides à température ambiante ; les flèches indiquent le chemin suivi par les vapeurs.

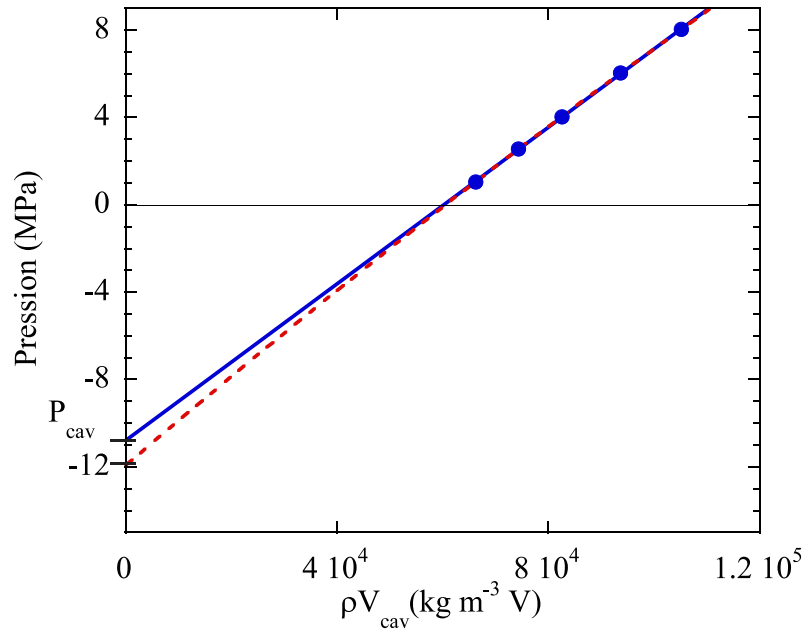


FIGURE 3.9 – Pression en fonction de  $\rho V_{rms}$  avec deux ajustements des points expérimentaux ; trait continu bleu : ajustement linéaire ; trait tireté rouge : ajustement parabolique.

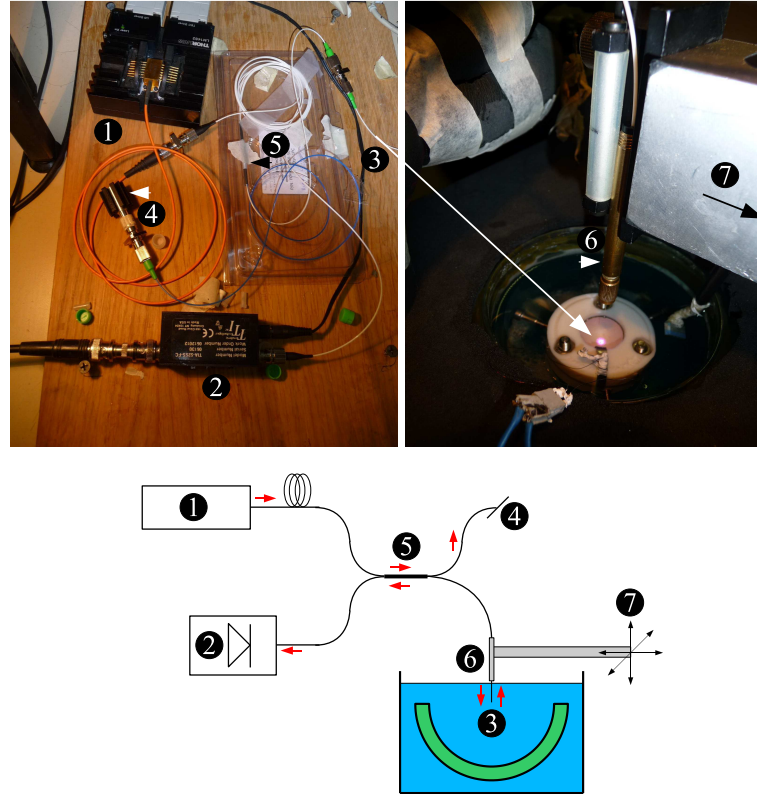


FIGURE 3.10 – Photographie et schéma de principe du FOPH ; 1 : diode laser ; 2 : photo-détecteur (PD) ; 3 : extrémité sonde ; 4 : absorbeur de faisceau ; 5 : coupleur ; 6 : support fibre ; 7 : platine de vis micrométriques x-y-z.

### 3.3 Hydrophone à fibre optique

Afin de comparer le seuil de cavitation acoustique en densité à celui des inclusions, nous avons construit un hydrophone à fibre optique (ou FOPH pour Fiber Optic Probe Hydrophone, dans la suite) sur le modèle de celui développé par Staudenraus et Einsenmenger en 1993 [34]. Cet appareil permet la mesure de la densité au sein d'un liquide transparent par l'intermédiaire de son indice de réfraction.

#### 3.3.1 Principe

Le principe d'un hydrophone à fibre optique repose sur la réflexion d'une onde électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents. Un FOPH est, pour l'essentiel, constitué d'un laser, d'un coupleur 2\*2 en fibre optique et d'une photodiode (*cf fig. 3.10*). Deux des brins du coupleur sont connectés, pour l'un au laser, pour l'autre, à la photodiode, le troisième est immergé dans le liquide à étudier. Le dernier peut être relié à une autre photodiode pour corriger le bruit du laser [34] ou clivé à un angle particulier et mis dans un absorbeur de faisceau pour minimiser les réflexions, solution pour laquelle nous avons opté ici. Dans la référence [35], ce brin est simplement immergé dans un récipient rempli d'eau. Mais cela induit une réflexion parasite constante et indésirable.



La lumière du laser réfléchi à l'interface, entre la fibre et le liquide, est mesurée par la photodiode ce qui permet de connaître l'indice du liquide par la relation de Fresnel :

$$R = \left( \frac{n_{\text{fibre}} - n_{\text{liquide}}}{n_{\text{fibre}} + n_{\text{liquide}}} \right)^2. \quad (3.3)$$

Il est ensuite possible de déduire la densité du liquide par la relation empirique de Gladstone-Dale ou de Lorentz-Lorenz<sup>2</sup>. Dans la version originale, les concepteurs ont utilisé la relation de Gladstone-Dale :

$$\rho = \frac{n - 1}{C}, \quad (3.4)$$

où C est une constante.

Nous verrons dans la suite qu'il est possible d'utiliser une autre relation de conversion indice/densité pour l'eau.

Dans la version d'Eisenmenger, les mesures réalisées avec un FOPH sont données en pression par conversion de la densité au moyen d'une équation d'état.

Initialement, cet appareil a été conçu pour pallier les désagréments des hydrophones à membrane, tel que la sensibilité aux champs électromagnétiques, leur bande passante réduite, ou encore le coût de remplacement de la sonde. Ici la mesure est optique, donc insensible aux ondes électromagnétiques, permet une bande passante de 0 à 30MHz limitée par la taille de la fibre<sup>3</sup>, et a une résolution spatiale de l'ordre de 100 $\mu$ m. De plus la sonde est très facilement renouvelable car il s'agit de l'extrémité de la fibre optique clivée convenablement. Le FOPH est désormais fréquemment utilisé dans le domaine médical, où il permet de mesurer le champ acoustique de lithotripteurs<sup>4</sup>, ou d'appareils de diagnostic extra-corporel utilisant les ultrasons. Dans le cas de nos études sur la cavitation, l'hydrophone s'est révélé très efficace. En effet, de par la grande mouillabilité de la silice par l'eau ou l'éthanol, on peut mesurer la densité jusqu'à une tension très proche de la limite de cavitation. De plus la taille de la fibre, petite devant la longueur d'onde acoustique, fait que la mesure ne perturbe pas le champ acoustique comme nous le verrons plus loin (*cf fig. 4.5*).

### 3.3.2 Dispositif

L'hydrophone que nous avons construit (*cf fig. 3.10*) est constitué d'une diode laser fibrée (LD, High Power Devices), avec pour puissance maximale 400mW à 808nm. Celle-ci est contrôlée par une alimentation standard (Thorlabs DS220) et régulée en température par un module externe (Thorlabs TED350). La diode laser, utilisée en mode puissance constante, est connectée à une entrée du coupleur de fibre 2x2, dont le rapport de séparation est 3dB. Le coupleur est la partie maîtresse du FOPH. Pour connaître précisément l'indice

2. Dans la limite où les pressions atteintes ne modifient pas la polarisabilité des constituants du liquide.

3. Le cœur de la fibre mesurant 50 $\mu$ m, dans l'eau à température ambiante, la fréquence maximum théorique est de  $c_{\text{eau}}/\text{diamètre}$  soit 30MHz

4. Il s'agit d'un appareil de pulvérisation extra-corporelle de calculs, généralement rénaux, par onde de choc

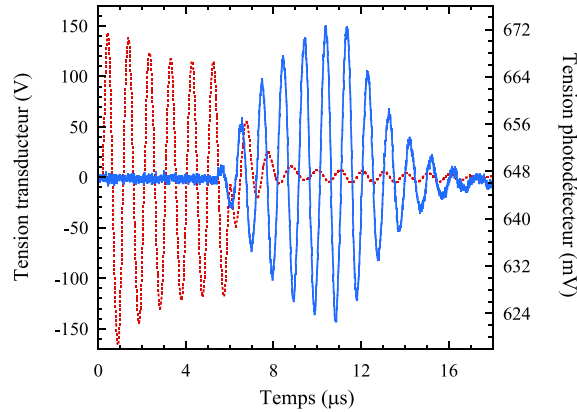


FIGURE 3.11 – En trait pointillé rouge : salve de tension à la céramique, et trait continu bleu : tension mesurée au PD.

de la fibre, nous avons fait fabriquer un coupleur en silice pure (AFW Technologies). Ceci a été réalisé par fusion de deux fibres multimodes à saut d'indice (Thorlabs AFS50/125Y), dont les diamètres coeur/gaine sont  $50/125\mu\text{m}$  respectivement. L'intérêt de la silice pure par rapport à la silice dopée est qu'il existe de nombreuses données sur son indice [36], et sur sa dépendance en température [37, 38]. La variation de l'indice de la fibre en température, bien que très faible, a été prise en compte avec pour coefficient :  $10^{-5}^\circ\text{C}^{-1}$ . Un des brins de sortie constitue la sonde, celui-ci est clivé avec certaines précautions précisées plus loin dans le texte. L'autre est clivée à un angle de  $8^\circ$ , pour minimiser les réflexions, et connectée à un absorbeur de faisceau (Newport, -70dB) afin d'atténuer encore plus la réflexion. L'autre « entrée » du coupleur est connectée à un photodétecteur (TIA-525S, Terahertz Technologies, Inc.). Celui-ci est constitué d'une photodiode en silicium, avec un premier étage d'amplification de transimpédance  $1.4\text{k}\Omega$ , et d'un second étage avec un gain de 10. Ce montage présente une fréquence de coupure très élevée de  $135\text{MHz}$ , et la linéarité de sa photo-sensibilité a été vérifiée jusqu'à  $3.5\text{mW}$  à  $633\text{nm}$  (une puissance bien plus grande que celle reçue lors des expériences décrites ici). La mesure des tensions ac et dc, se fait sur un oscilloscope. Le photodétecteur présente une petite tension de noir qui est mesurée en éteignant le laser puis soustraite des mesures dc.

### 3.3.3 Acquisition du signal

La tension mesurée aux bornes du photodétecteur (*cf fig. 3.11*) dépend de la réflexion,  $R$  (*cf sec. 3.3.1*) à l'extrémité de la fibre comme suit :

$$V = G \frac{I_0}{4} (R + S), \quad (3.5)$$

où  $G$  est le gain du photodétecteur,  $I_0$  l'intensité du laser, et le facteur 4 provient des deux passages dans le coupleur de 3dB.  $S$  permet de tenir compte de la lumière réfléchie sur le trajet du faisceau par les imperfections du coupleur, ce point sera précisé dans la suite.

Quand une onde sonore survient à l'interface fibre/liquide, l'indice du liquide et consé-

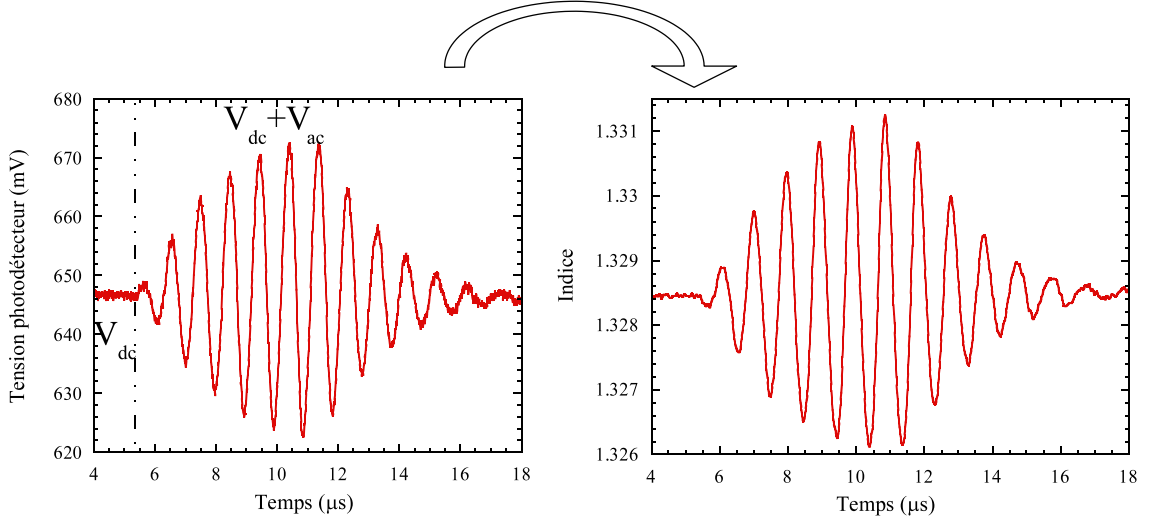


FIGURE 3.12 – À gauche : zoom sur la partie modulée du signal dc précédée de la tension mesurée au repos ; à droite : indice, pour le même intervalle de temps, de l'eau à 20°C, moyenné sur 100 salves. L'origine des temps est la même que pour la *fig.* 3.11 ; on voit avant la salve l'indice de l'eau au repos (à pression atmosphérique).

quemment  $R$ , sont modulés dans le temps :

$$n_l(t) = n_l^0 + \delta n_l(t) \text{ et } R(t) = R_0 + \delta R(t) + S, \quad (3.6)$$

où  $n_l^0$  est l'indice de réfraction du liquide statique, en absence d'onde sonore, à partir duquel nous obtenons la réflectivité statique.

Pour mesurer la modulation de l'indice du liquide, lors du passage de la salve acoustique nous mesurons (*cf fig.* 3.11), juste avant, la réflectivité statique par le  $V_{dc}$ , puis la modulation lorsque l'onde passe au niveau de la fibre par le  $V_{ac}$ , ce qui nous permet d'obtenir :

$$\delta R(t) = \frac{V_{ac}}{V_{dc}}(R_0 + S). \quad (3.7)$$

L'intérêt de cette procédure est que l'on n'a pas besoin de connaître  $G$ , ni  $I_0$ . Finalement, en utilisant l'équation 3.3 on obtient l'indice du liquide :

$$\frac{n_l(t)}{n_f} = \frac{n_l^0 + \delta n_l(t)}{n_f} = \frac{1 - \sqrt{R_0 + \delta R(t)}}{1 + \sqrt{R_0 + \delta R(t)}}. \quad (3.8)$$

Dans l'eau, typiquement (*cf fig.* 3.11), à 20 °C et 0.1 MPa,  $n_l^0 = 1.3285$  et  $n_f = 1.453$  ce qui donne un coefficient de réflectivité statique :  $R_0 = 0.2\%$ . On peut remarquer que, comme le laser émet 400mW, seulement 0.1mW atteignent le photodétecteur<sup>5</sup>.

En pratique le signal du PD est fort bruité, nous moyennons donc sur 100 salves pour améliorer le rapport signal/bruit. Nous pourrions également utiliser un traitement du signal plus élaboré, permettant de diminuer le bruit provenant des fluctuations d'intensité de la diode laser, comme expliqué dans la version originale du FOPH [34]. Mais la précision

5. Bien en dessous des 3.5mW pour lesquels on a vérifié la linéarité du PD.

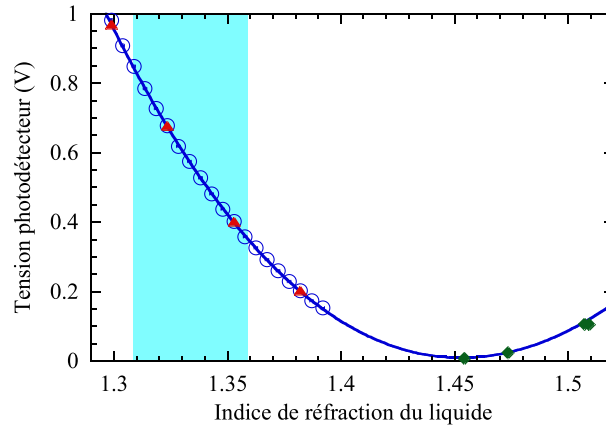


FIGURE 3.13 – Tension mesurée par le PD en fonction de l’indice de réfraction, les cercles bleus sont pris successivement, les triangles rouges sont pris dans un deuxième temps pour contrôler la stabilité de la mesure ; les diamants verts sont les liquides d’indice supérieur ou égal à celui de la fibre ; l’ajustement est fait à partir de la formule 3.5 sur les points bleus uniquement ; la partie bleutée correspond aux indices des liquides mesurés dans cette thèse.

de nos mesures est principalement limitée par le positionnement de la fibre et non par le bruit du laser.

Sur la figure 3.12 on peut voir le signal du PD converti en indice de réfraction pour un amplitude de  $0.65V_{\text{cav}}$ . Ce signal est plus lisse que celui de la tension PD en raison de l’application d’un filtre passe-bas à 20MHz du signal en tension au cours de la conversion tension-densité. L’indice de l’eau au repos est calculé à partir d’une relation tirée de l’International Association for Properties of Water and Steam, (abrégé par IAPWS dans la suite), connaissant la densité à la température donnée [39]. On peut voir la modulation au cours du temps induite par le passage de l’onde acoustique. Enfin nous convertissons la variation d’indice en variation de densité comme indiqué précédemment. Cette conversion dépendant du liquide étudié, nous la détaillerons dans les sections relatives au liquides étudiés par FOPH.

### 3.3.4 Calibration et analyse des mesures

Comme on peut le voir dans les équations 3.5 et 3.6, nous avons besoin de connaître  $S$  pour déterminer l’indice du liquide. Dans [34] la mesure se fait à partir de la réflectivité dans un seul liquide ayant un indice de réfraction très proche de celui de la silice amorphe constituant la fibre. En faisant l’hypothèse que toute la lumière est alors transmise à l’interface entre la fibre et ce liquide, la tension mesurée par le PD provient donc de la lumière réfléchie dans le coupleur. C’est cette dernière qu’il est important de quantifier pour pouvoir analyser les mesures convenablement par la suite. Le problème de la méthode originale proposée dans [34] est que l’évaluation de  $S$  est effectuée pour un indice très différent de celui des liquides que l’on veut étudier ici (1.453 pour le liquide permettant l’évaluation de  $S$  contre 1.328 pour l’eau, cf fig. 3.13). Nous avons réalisé une calibration minutieuse

du FOPH en utilisant 20 liquides [30], constitués essentiellement de perfluorocarbone et de chlorofluorocarbone (Cargile AAA-Series), dont les indices, qui sont compris entre 1.2989 et 1.3919, encadrent ceux de l'eau et de l'éthanol dans les conditions de pressions rencontrées ici (*cf fig. 3.3.4*). La calibration se fait en mesurant  $V_{dc}$  successivement dans chaque liquide. Entre chaque liquide, la fibre est trempée dans l'acétone pour la rincer. La tension dc dans l'acétone est également notée, pour estimer l'incertitude sur les tensions mesurées dans les différents liquides et pour contrôler qu'il n'y a pas de changement majeur au niveau de la surface de la fibre. On peut voir sur la figure 3.13 les tensions du PD pour les différents indices. L'ajustement est fait par l'équation 3.5, l'indice de la fibre est fixé ici à 1.453 à 20°C [36], on trouve un S de  $(3 \pm 0.8) * 10^{-5}$ . L'ajustement est très bon avec un  $\chi^2$  réduit de 0.2, probablement dû à une surestimation des barres d'erreur sur l'indice prises à 0.00076, suivant les recommandations du fournisseur. Cette barre d'erreur tient compte de la précision de l'indice, calculé à partir des coefficients de Cauchy (calculés pour des indices inférieurs) pour la longueur d'onde de notre LD et de l'incertitude sur la température de la salle de  $\pm 1^\circ\text{C}$ . En considérant que cette lumière résiduelle est uniquement due au coupleur, on trouve une très bonne directivité, supérieure à -50dB, témoignant de la bonne qualité de la fusion des deux brins de fibre formant le coupleur. On peut également voir sur la figure 3.13 quatre points supplémentaires, obtenus avec d'autres huiles d'immersion d'indice supérieur. Ces points permettent de voir le minimum dans l'ajustement qui correspond à l'indice de la fibre. L'excellent accord entre nos points et l'ajustement montre que la réponse du PD est bien linéaire pour ces tensions.

La fibre subit d'importantes variations de pression pendant le passage de l'onde acoustique, aussi nous avons pris en compte la variation d'indice de la silice en fonction de la pression  $\frac{\partial n_f}{\partial P}$  [30]. Staudenraus et al [34] pour tenir compte de cette variation ont apporté une correction finale sur les pressions mesurées de +3.6%. Ici nous avons préféré tenir compte de la compressibilité de la silice. Pour cela nous avons utilisé les données obtenues dans les mêmes conditions que notre expérience. Ces données sont obtenues en utilisant simultanément le FOPH et une mesure de spectroscopie Brillouin résolue en temps [40]. Pour analyser nos données, nous utilisons donc :  $\frac{\partial n_f}{\partial P} = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ . Cette correction induit une augmentation de  $\Delta\rho$  de +7.1%, et de +6.9% en pression soit au delà des barres d'erreur comme on peut le voir sur la figure 3.14.

### 3.3.5 Conversion de l'indice en densité

La grandeur physique mesurée par le FOPH est l'indice de réfraction, pour le convertir il existe principalement deux lois, à savoir la loi de Lorentz-Lorenz et celle de Gladstone-Dale. Dans les travaux de Staudenraus et Eisenmenger [34], c'est la relation de Gladstone-Dale qui a été utilisée. Cette relation fonctionne bien pour prédire les résultats expérimentaux « sous pression dynamique jusqu'à 500MPa, en accord avec les résultats en pression statique(positive) à 5% près » [34]. Ici nous étudions les liquides à pressions négatives, nous avons donc besoin d'extrapoler cette relation jusqu'à -30MPa. Pour ce faire nous avons utilisé, dans l'eau, une relation de Lorentz-Lorenz modifiée de l'IAPWS [41] que nous expliciterons dans la section 4.1.1. Typiquement, dans l'eau à 20°C, un changement d'in-

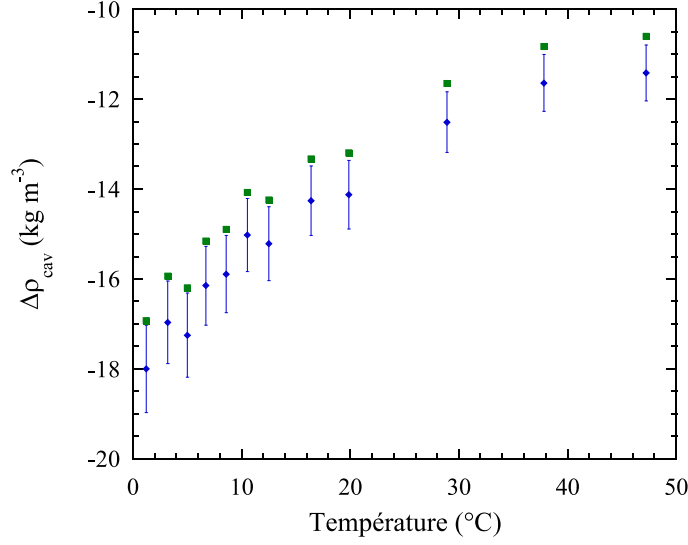


FIGURE 3.14 – Variation de densité en fonction de la température ; carrés verts : résultats sans prise en compte de  $\frac{\partial n_f}{\partial P}$  ; en bleu : avec  $\frac{\partial n_f}{\partial P} = 10.6 \cdot 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ .

dice de 0.3% correspond à une variation de densité de 1%. Dans l'éthanol, après étude de données expérimentales [42] nous avons gardé la relation de Gladstone-Dale.

### 3.3.6 Protocole de mesure

#### Préparation et positionnement de la fibre

La mesure étant basée sur la réflexion à l'interface entre le liquide et l'extrémité de la fibre, sa qualité de surface est cruciale. Nous décrivons ici comment on procède pour obtenir une surface convenable, de façon reproductible, et les moyens de s'assurer de sa qualité.

On ôte les 2 gaines de protection en plastique au moyen d'un outil à dénuder (Microstrip) afin d'exposer la gaine de la fibre en silice dopée. Pour éliminer les résidus d'acrylate de la gaine, on essuie celle-là avec du papier optique imprégné de méthanol. Nous utilisons ensuite une cliveuse à ultrasons (Photon Kinetics, FK11) qui soumet la fibre à une tension de  $200 \text{mN m}^{-1}$  avant de la cliver avec une lame au diamant vibrant à fréquence ultrasonore. Pour s'assurer de la qualité de la surface nous calculons :

$$\alpha = \left( \frac{V_{\text{eau}} - V_{\text{noir}}}{V_D - V_{\text{noir}}} - 1 \right)^{-1}, \quad (3.9)$$

où  $V_{\text{eau}}$ , et  $V_D$  sont les tensions mesurées aux bornes du PD pour la fibre immergée dans l'eau et un liquide dont l'indice est très proche de celui de la silice, respectivement,  $V_{\text{noir}}$  est la tension laser éteint. Si la surface de la fibre présente des imperfections augmentant la réflexion, la tension dans le liquide d'indice proche de celui de la silice augmentera, alors que si le clivage produit un angle qui minimise la réflexion, on pourra le voir sur la tension dans l'eau. Une autre vérification plus rapide, recommandée dans [34], consiste à mesurer la tension dans l'eau et dans l'air du PD puis d'en faire le rapport  $\beta$ . Pour visualiser la

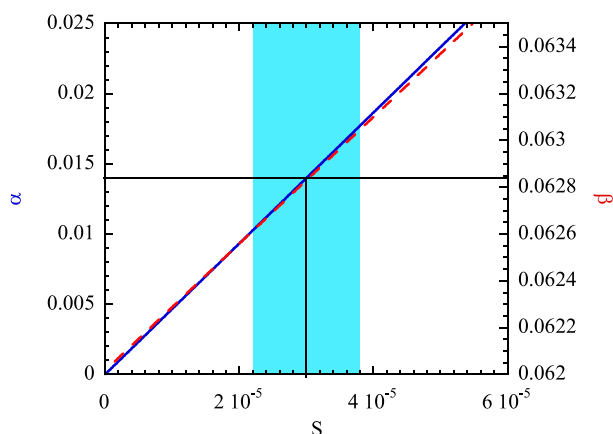


FIGURE 3.15 – Grandeurs permettant le contrôle de la qualité de la surface clivée ; le trait continu bleu représente  $\alpha$  ; les tirets rouges :  $\beta$  ; les traits noirs indiquent les valeurs de  $\alpha$  ou  $\beta$  pour lesquelles on a le  $S$  mesuré par les 20 liquides ; la zone bleutée correspond à la barre d'erreur sur  $S$ .

pertinence de ces grandeurs, nous avons tracé leur dépendance en  $S$  sur la figure 3.15. On peut voir que  $\beta$  est beaucoup moins sensible que  $\alpha$  à un changement de comportement du coupleur, indiqué par un  $S$  différent de celui obtenu par la calibration avec les 20 liquides. Le clivage s'impose si  $\alpha$  ou  $\beta$  indiquent un  $S$  supérieur à celui mesuré par la calibration. En tenant compte de la barre d'erreur sur la mesure de  $S$ , nous clivons si  $\alpha$  est supérieur à 0.017, ou si  $\beta$  dépasse 0.063.

En cas d'endommagement de la fibre par cavitation, ou contact accidentel, on peut donc très facilement renouveler l'opération et ainsi obtenir une surface propre.

Le positionnement de la fibre est crucial pour mesurer précisément la densité de cavitation. La fibre est maintenue dans un fourreau rigide au niveau de sa gaine plastique, et la partie dénudée est la plus courte possible (2cm entre la gaine plastique et le bout de la fibre sont imposés par la cliveuse). Cette précaution a pour objet d'éviter que l'extrémité de la fibre vibre.

Le positionnement se fait au moyen de trois vis micrométriques (*cf fig. 3.10*). On peut voir sur la figure 3.16 trois cartes au voisinage du point focal du champ acoustique réalisées avant, et après chaque mesure pour placer la fibre à l'endroit où l'amplitude de l'ondes est la plus intense et pour vérifier que la fibre n'a pas bougé pendant l'expérience. Nous avons également vérifié que les mesures n'étaient pas sensibles à l'orientation de la fibre [30, 43].

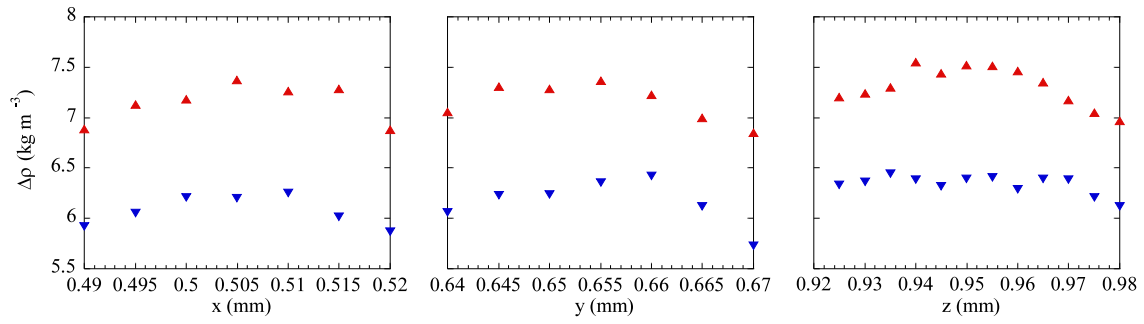


FIGURE 3.16 – Variation de densité en fonction de la position de la fibre, pour les trois coordonnées d'espace. Triangles rouges : variation de densité à pression positive ; triangles bleu (pointant vers le bas) : - la variation de densité à pression négative.



## Chapitre 4

# Limite de cavitation dans l'eau

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences réalisées sur l'eau. Nous décrivons les mesures effectuées par FOPH, en commençant par décrire les formules de conversion propres à l'eau, puis présentons les résultats des mesures hydrophone. Les résultats obtenus par SPM à haute température sont montrés et nous les comparons aux seuils mesurés dans les inclusions. Pour finir les résultats seront confrontés à la théorie.

### 4.1 Mesures hydrophone

#### 4.1.1 Conversions dans l'eau

##### De l'indice de réfraction à la densité

Comme nous l'avons vu dans la section 3.3.3, le FOPH permet la mesure de l'indice de réfraction. Nous décrivons ici comment on procède pour en déduire la densité. Ici nous avons utilisé la relation semi-empirique de l'IAPWS [39]. Cette relation est basée sur la formule de Lorenz-Lorentz [44]. Celle-ci relie la densité à l'indice de réfraction par la polarisabilité atomique comme suit :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_A \alpha}{3\epsilon_0}, \quad (4.1)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $\alpha$  est la polarisabilité atomique, et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Dans l'eau, un recensement détaillé [39] de nombreuses mesures de l'indice de réfraction, à plusieurs longueurs d'ondes dans différentes conditions de pression et température ont permis d'ajouter des termes à l'équation initiale qui prend alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \frac{1}{\bar{\rho}} &= a_0 + a_1 \bar{\rho} + a_2 \bar{T} + a_3 \bar{\lambda}^2 \bar{T} \\ &+ \frac{a_4}{\bar{\lambda}^2} + \frac{a_5}{\bar{\lambda}^2 - \lambda_{UV}^{-2}} + \frac{a_6}{\bar{\lambda}^2 - \lambda_{IR}^{-2}} + a_7 \bar{\rho}^2, \end{aligned} \quad (4.2)$$

où  $\bar{\rho} = \rho/\rho^*$  avec  $\rho^* = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\bar{T} = T/T^*$  avec  $T^* = 273.15 \text{ K}$ , et  $\bar{\lambda} = \lambda/\lambda^*$  avec  $\lambda^* = 589 \text{ nm}$ . Les autres paramètres peuvent être trouvés dans [39]. Cette formulation permet de tenir compte de l'absorption dans l'ultraviolet, et dans l'infrarouge. Cette formulation

améliore le domaine de validité de l'équation 4.1 en prenant en compte la dépendance en température, et en longueur d'onde.

Ici nous utilisons un laser dont la longueur d'onde est 808nm, l'équation 4.2 devient :

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = \bar{\rho} [b(\bar{T}) + a_1 \bar{\rho} + a_7 \bar{\rho}^2] , \quad (4.3)$$

avec  $b(\bar{T}) = 0.213854 - 3.22673 \cdot 10^{-3} \bar{T}$ ,  $a_1 = 9.74634476 \cdot 10^{-3}$ , et  $a_7 = -1.66626219 \cdot 10^{-2}$ . La relation 4.3 est une équation cubique en  $\bar{\rho}$ , dont le discriminant est positif pour des valeurs typiques de  $T$  et  $n_1$ . Il y a trois solutions : une est négative et donc pas physique ; les deux autres sont positives, la solution à retenir est la plus petite des valeurs positives qui est proche de 1.

C'est également par cette relation que nous déterminons l'indice de l'eau au repos (*cf fig. 3.12*).

### Extrapolation de l'équation d'état à pression négative

Pour connaître la pression à partir de la densité, nous devons utiliser une équation d'état (EoS pour Equation of State). Cependant nous réalisons des expériences dans une région du diagramme de phase où il n'existe qu'une étude expérimentale de l'équation d'état limitée à une pression de -3MPa [45], moins négative que les pressions atteintes dans notre étude. Dans cette section nous allons discuter des extrapolations de certaines EoS, et préciser celles que nous utiliserons dans la suite.

Les concepteurs du FOPH ont utilisé l'isentropique de Tait [34] :

$$P = (P_0 + P_1) \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma - P_1 , \quad (4.4)$$

avec  $P_0=0.1\text{MPa}$ ,  $P_1=295.5\text{MPa}$  et  $\gamma=7.44$  à  $20^\circ\text{C}$ . Il est à noter que dans la référence [34], on utilise  $\rho_0=1000\text{kg m}^{-3}$  comme valeur de la densité à température ambiante. Mais cela n'affecte pas leurs résultats, dans la mesure où le rapport  $\rho/\rho_0$  se simplifie quand l'équation 4.4 est utilisée avec la relation de Gladstone-Dale, (*cf eq. 3.4*). Néanmoins, afin de permettre la comparaison entre différentes EoS, nous avons utilisé la valeur expérimentale, qui est de  $998.2\text{kg m}^{-3}$  ; sinon la pression trouvée avec l'EoS de Tait serait de 4MPa inférieure.

On peut voir sur l'équation 4.4, que la dérivée de  $P(\rho)$  est toujours positive, il n'y a pas d'inversion de pente dans la relation  $P(\rho)$ . L'équation d'état de Tait ne prévoit donc pas de spinodale (*cf 2.1.1*). Pour notre part, nous utiliserons des équations semi-empiriques, basées sur une expression de l'énergie libre en deux termes ; un terme de gaz parfait, et un terme correctif pour pouvoir prendre en compte le comportement de type gaz réel. Ces deux termes sont des polynômes avec de nombreux paramètres ajustables destinés à reproduire au mieux les données expérimentales. Ces équations étant assez lourdes dans leur formalisme nous ne présenterons ici que les résultats obtenus grâce à elles. Pour le détail de ces équations nous renvoyons le lecteur aux références [47] pour l'EoS Haar-Gallagher-Kell (HGK dans la suite du texte) et [46] pour l'EoS IAPWS-95. Pour comparer nos données aux inclusions nous avons utilisé, pour des raisons historiques, l'EoS HGK [48],

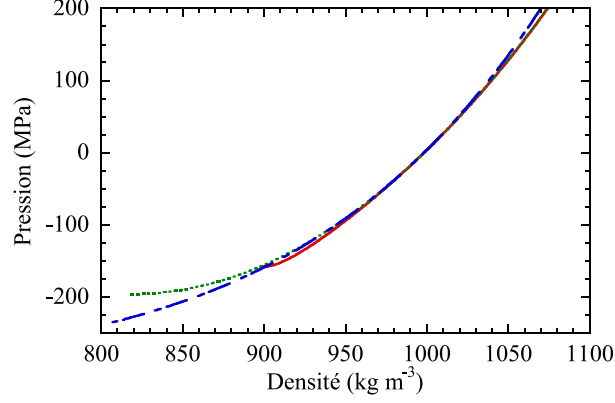


FIGURE 4.1 – Comparaison de plusieurs EoS de l'eau en coordonnées  $P$ - $\rho$  à 20°C et de leur extrapolation à pression négative ; courbe en tirets-pointillés bleus : Isentropique de Tait ; trait continu rouge : isotherme de IAPWS-95 [46] ; pointillés verts : isotherme de Speedy. Les deux dernières ont une tangente horizontale à la spinodale.

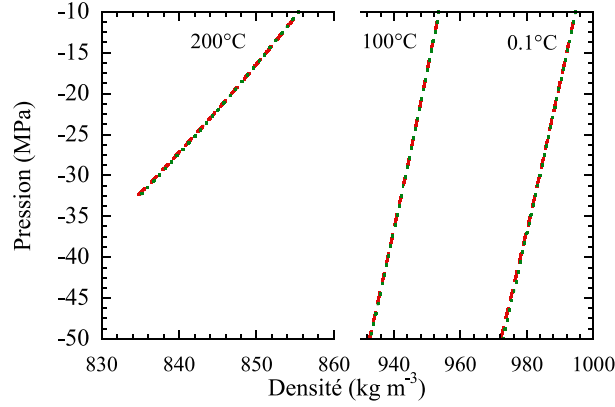


FIGURE 4.2 – Pression en fonction de la densité calculée à partir d'extrapolation d'EoS, pour plusieurs températures. En trait pointillé rouge EoS HGK [48] ; en trait tireté vert : EoS IAPWS-95 ; à cette échelle ces extrapolations sont indiscernables.

qui avait justement servi à convertir les densités en pressions dans les travaux de Zheng *et al.* réalisés dans les inclusions [28]. Nous avons également utilisé une équation plus récente, IAPWS-95 qui a remplacé celle précédemment citée. La différence dans les résultats de conversion est minime. Comme on peut le voir sur la figure 4.2, les extrapolations des EoS HGK et IAPWS-95 sont très proches dans le régime de pressions qui nous concerne, et ce pour toute la gamme de températures étudiée ici.

Ces deux dernières EoS rendent compte de l'existence de la spinodale liquide/vapeur, à -160MPa à 300°K. La figure 4.1, permet la comparaison des EoS ci-dessus mentionnées, ainsi qu'une autre forme développée par Speedy, qui tient également compte d'une pression spinodale [25]. L'intérêt de celle-ci réside dans la simplicité de sa formulation par rapport à IAPWS-95 :

$$P = P_S \left[ 1 - B \left( \frac{\rho}{\rho_0} - 1 \right)^2 \right]. \quad (4.5)$$

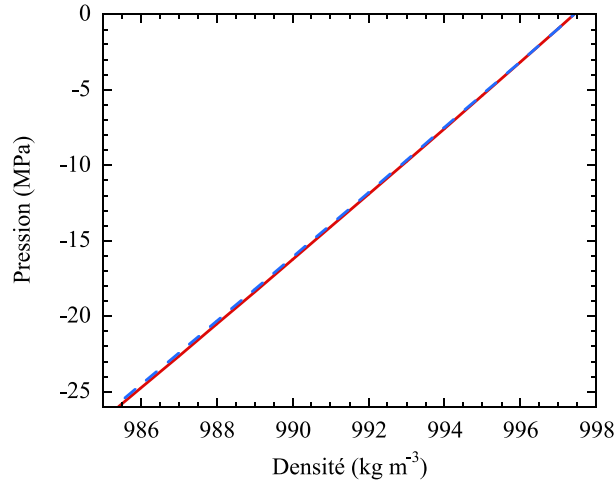


FIGURE 4.3 – Pression en fonction de la densité dans le régime métastable sous tension d'après [40] à 23.3°C. Le trait continu est l'équation d'état déduite de l'expérience ; le trait tireté est l'extrapolation de l'EoS IAPWS-95.

Bien que plus simple, cette équation possède une forme physique (prédiction d'une spinodale), avec  $P_S = -197.4 \text{ MPa}$ ,  $\rho_S = 818.26 \text{ kg m}^{-3}$  et  $B = 20.66$  à 20°C. L'accord avec l'IAPWS-95 est satisfaisant dans la région qui nous intéresse, à savoir : de -50 MPa à 200 MPa, où l'écart n'excède pas 0.7 MPa. En revanche, la différence entre l'équation de Tait et celle de l'IAPWS-95 atteint cette valeur dans un intervalle plus réduit : entre -50 MPa et 30 MPa. On peut également voir sur la figure 4.1 que les désaccords entre EoS augmentent à mesure que la pression devient plus négative.

Par ailleurs, Kristina Davitt *et al* ont mesuré l'EoS de l'eau à pression négative [40], jusqu'à -26 MPa à température ambiante. Pour ce faire, Davitt *et al* ont développé un dispositif permettant de faire de la spectroscopie Brillouin résolue en temps pour mesurer la compressibilité de l'eau pendant le passage de l'onde acoustique. On peut voir sur la figure 4.3 que les résultats obtenus sont en très bon accord avec l'extrapolation des EoS IAPWS jusqu'à -26 MPa.

Dans la suite nous utiliserons les EoS HGK et IAPWS-95. Mais on voit, par les considérations précédentes, que cela ne modifiera que très peu les résultats discutés. Cette conversion de densité en pression permet de donner la sensibilité de l'hydrophone qui est de  $0.0014 \text{ V Pa}^{-1}$ .

À proprement parler, nous étirons l'eau de façon adiabatique et les variations de pression au sein de l'onde acoustique s'accompagnent de variations de température. Or pour les EoS IAPWS-95 et HGK, nous avons négligé ces variations.

Ceci est justifié, dans l'eau, par la faible pente des isentropiques à température ambiante :

$$\left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = T V_{\text{mol}} \frac{\alpha_P}{c_P}, \quad (4.6)$$

où  $V_{\text{mol}}$  est le volume molaire,  $c_P$  et  $\alpha_P$  sont, respectivement, la capacité calorifique et

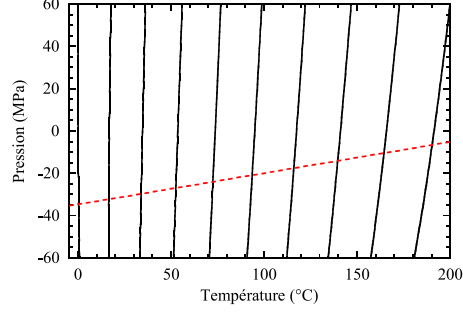


FIGURE 4.4 – En noir : isentropiques de l'eau calculées par EoS IAPWS-95 pour des entropies comprises entre 0 et  $2250 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , par pas de  $250 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , la ligne tiretée rouge indique la valeur du seuil de cavitation dans nos expériences acoustiques.

le coefficient de dilatation, à pression constante. L'eau possède un maximum de densité à  $4^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_P$  est alors nul. Ce qui explique qu'à température ambiante, et même au delà, jusqu'à  $190^\circ\text{C}$  (*cf fig. 4.4*) les variations de température, pour les variations de pression que nous mesurons<sup>1</sup> le long d'une adiabatique, peuvent être négligées. En effet à  $50^\circ\text{C}$  on a une variation de  $0.7^\circ\text{C}$ . Dans la suite, nous donnerons donc la température imposée par les dispositifs de thermalisation.

#### 4.1.2 Champ acoustique

L'hydrophone à fibre optique nous donne accès à des informations sur le champ acoustique, telles que la taille de la zone étirée, et le temps de sollicitation. Ces données sont utiles pour estimer le  $V\tau$  dans nos expériences. Nous voulons également nous assurer que la fibre, dont le rayon externe est de  $125\mu\text{m}$ , ne perturbe pas l'onde acoustique aux fréquences utilisées ici.

Pour estimer la précision spatiale de notre hydrophone, nous avons effectué des cartes acoustiques, dans différents liquides, à différentes fréquences. Sont présentées ici les données utiles pour apprécier les résultats des mesures de densité dans l'eau.

Pour réaliser une carte acoustique, nous commençons par mesurer le seuil de cavitation en tension, en faisant une courbe en S. La tension aux bornes du transducteur est ainsi réglée de façon à avoir un rapport signal/bruit convenable, sans avoir de risque de cavitation qui pourrait endommager la surface de la fibre. On peut voir sur la figure 4.5, les mesures par hydrophone de la variation de densité à 51% de  $V_{\text{cav}}$ . Au regard de la figure 3.5, on constate que pour cette tension la probabilité de caviter est nulle. À la température où a été réalisée l'expérience, la longueur d'onde acoustique  $\lambda_{\text{ac}}$  est de  $740\mu\text{m}$ . Chaque point est la variation extrême de densité,  $\Delta\rho_{\text{min}}$  moyennée sur 100 salves (*cf fig. 4.7*). On retrouve bien des figures de diffraction s'apparentant à des sinus cardinaux. La figure de diffraction est en réalité plus complexe, car nous sommes proches de la source émettrice et les approximations de Huygens, conduisant à un pur sinus cardinal, ne sont plus justifiées. Par exemple une fonction de Bessel d'ordre 1 permet un meilleur ajustement de la largeur du pic central, mais les maxima secondaires se trouvent alors décalés par rapport aux données expérimentales.

1. de plus en plus faible à mesure que nous augmentons la température

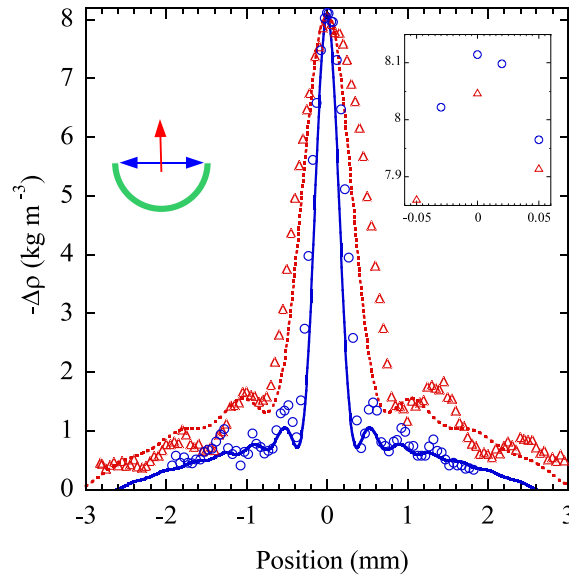


FIGURE 4.5 – Cartes de la variation de densité à pression négative, pour céramique 2MHz à 20°C, à 50% de  $V_{cav}$  ; le 0 correspond au point focal situé au centre du plan équatorial, légèrement au dessus ; cercles bleus : mesures selon axe appartenant au plan équatorial comme indiqué par la flèche bleue ; triangles rouges : mesures selon l’axe de révolution prises comme indiqué par la flèche rouge ; trait continu bleu : sinus cardinal avec pour  $\lambda_{ac}=740\mu m$  ; trait pontillé rouge : sinus cardinal avec pour  $\lambda_{ac}=1.48mm$  ; l’encart est un agrandissement du maximum.

Comme attendu, de par la géométrie de la céramique, les dépendances spatiales du champ, selon l’axe de révolution et le plan équatorial, présentent des différences. Le champ dans le plan équatorial est symétrique et les positions de ses extrema sont ajustées par un sinus cardinal de longueur d’onde  $\lambda_{ac}$ . Selon l’axe de révolution le champ est plus étalé. Les positions des extrema, dans la partie proche de la céramique, sont ajustées par un sinus cardinal de longueur d’onde  $2\lambda_{ac}$ . En revanche le champ n’est pas symétrique par rapport au plan équatorial. Ces mesures permettent de vérifier que la fibre ne perturbe pas le champ acoustique. Par ailleurs, nous avons pu comparer nos mesures, à 1MHz, avec celles réalisées par un dispositif interférentiel tirant parti de la symétrie cylindrique du champ acoustique, où aucune sonde n’est placée dans le champ [43]. L’accord étant de quelques pourcents, nous pouvons conclure quant à la non perturbation de l’onde par la fibre.

On peut remarquer que le maximum de variation de densité est très piqué. Si l’on considère que la variation de densité est uniforme lorsque elle est supérieure à 99% [49] de son maximum nous pouvons grâce à cette carte donner une évaluation de la taille de la zone étirée. En effet sur l’encart de la figure 4.5 on peut voir que l’on a une variation de 1% par rapport au maximum sur une zone de rayon inférieur à  $40\mu m$ .

La figure 4.6 montre le champ acoustique en fonction de l’espace pour différents temps. Il s’agit des mêmes données que celles de la figure 4.5. L’encart de la figure 4.6 permet d’évaluer le  $\tau_{exp}$  à 16ns. En effet dans cet intervalle de temps, le  $\Delta\rho$  varie de moins que 1% et donc peut être considéré comme constant.

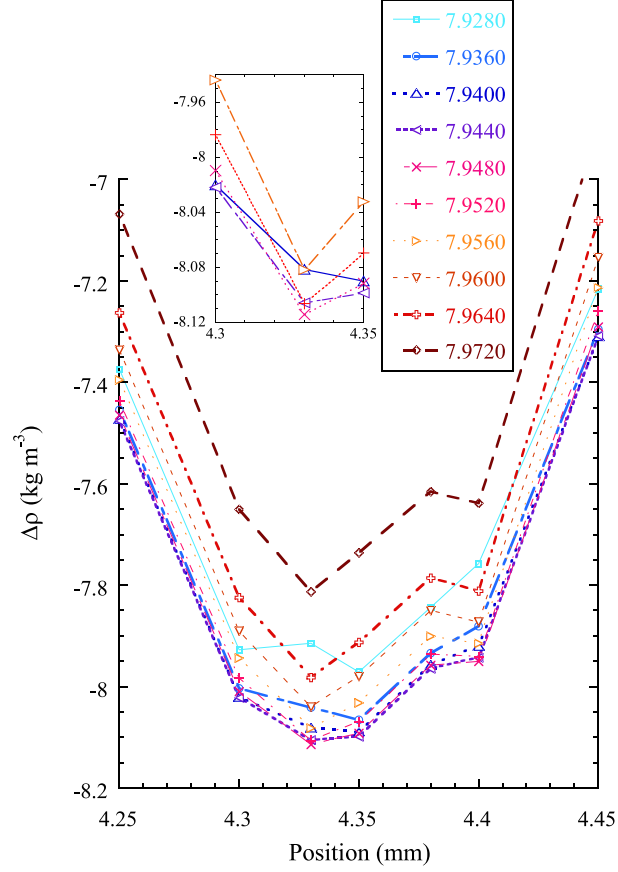


FIGURE 4.6 – Mesures de la densité en fonction de la position sur un axe du plan équatorial passant par le point focal, pour différents temps indiqués, en  $\mu s$ , dans l’encadré ; dans les mêmes conditions que la figure 4.5. L’encart ne comporte que les temps de  $7.940\mu s$  à  $7.956\mu s$ .

### 4.1.3 Protocole expérimental

Préalablement à chaque mesure, nous localisons le point focal acoustique en faisant une carte sur un intervalle de quelques centaines de microns (*cf fig. 3.16*). Comme la cavitation endommage la fibre, nous ne pouvons pas mesurer la densité directement au seuil de cavitation. Nous effectuons donc des rampes de mesures, en augmentant progressivement la tension aux bornes du transducteur, généralement jusqu’à 60% de  $V_{cav}$ . Pour chaque tension, nous mesurons la variation maximum de densité, le  $\Delta\rho_{min}$  comme indiqué sur la figure 4.7. On peut voir sur cette figure que la variation de densité est légèrement dissymétrique. Cela indique une non linéarité, semblable à celle décrite par Appert et *al* [33] dans des simulations d’onde acoustique en géométrie sphérique réalisées dans l’hélium. Nous ne sommes donc pas dans un régime purement linéaire, et nous verrons comment cela influe sur les résultats dans la suite. Cette non linéarité restant faible, nous choisissons d’extrapoler jusqu’à 100% de  $V_{cav}$  à l’aide d’arcs de parabole passant par zéro.

On voit sur la figure 4.8 trois rampes à des températures différentes et les arcs de

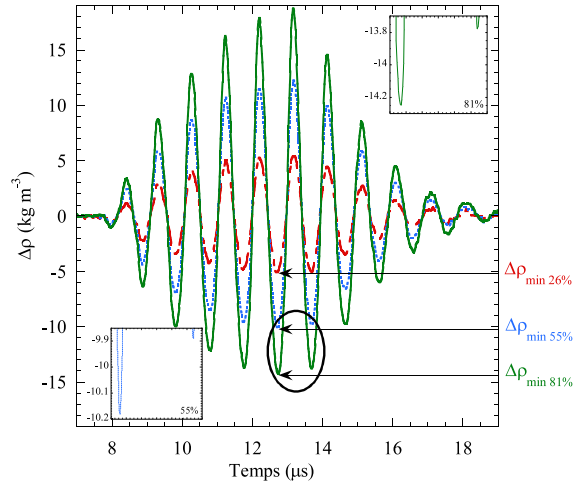


FIGURE 4.7 – Signal optique, moyenné sur 100 coups, converti en densité pour 3 valeurs de  $V/V_{\text{cav}}$  à  $1^\circ\text{C}$  ; trait tireté rouge :  $26\%V_{\text{cav}}$  ; trait pointillé bleu :  $55\%V_{\text{cav}}$  ; trait continu vert :  $81\%V_{\text{cav}}$  ; les encarts permettent de voir la différence de  $\Delta\rho$  entre les deux cycles entourés.

parabole permettant d'extrapoler les données à  $V_{\text{cav}}$ . Ici tous les ajustements sont faits sur les données jusqu'à  $60\%$ . Pour vérifier la validité de ces extrapolations, nous avons effectué des rampes en montant la tension jusqu'à ce que la fibre soit endommagée par cavitation. Le contrôle de la mesure est assuré en prenant, entre chaque tension au delà de  $60\%$ , un point à  $55\%$  de  $V_{\text{cav}}$  comme mesure test. La silice pure étant mouillée parfaitement par l'eau nous avons pu monter jusqu'à plus de  $80\%$  de  $V_{\text{cav}}$ . On peut voir sur la figure 4.8 de telles rampes pour les températures extrêmes de l'intervalle étudié ici de  $1$  à  $47^\circ\text{C}$  avec l'hydrophone. On peut remarquer la légère non linéarité de la relation entre  $\Delta\rho_{\text{cav}}$  et  $V/V_{\text{cav}}$ . Les points, au delà de  $60\%$ , tombent bien sur les courbes, ce qui justifie l'extrapolation par un polynôme d'ordre deux. Pour prendre en compte la petite dérive de la tension seuil, nous effectuons une courbe en S, du type de celle montrée sur la figure 3.5, avant et après chaque rampe et faisons la moyenne des deux tensions de cavitations ainsi mesurées, sachant que la dérive est toujours inférieure à  $5\%$ . On peut voir sur la figure 4.9 que la petite différence de  $V_{\text{cav}}$  entre avant et après la rampe de mesure de densité est très faible. L'erreur statistique sur  $\Delta\rho_{\text{cav}}$  a été mesurée à partir des résultats d'une série de 26 mesures à  $20^\circ\text{C}$  permettant de prendre en compte tous les aléas expérimentaux. Cette erreur est de  $5.4\%$ , pour toutes les températures, et pour les deux fréquences utilisées.

Les rampes de mesures, présentées sur la figure 4.8, permettent de trouver la relation entre la tension délivrée par l'amplificateur et la variation de densité. Comme on peut le voir ces rampes sont peu paraboliques, ce qui indique que l'erreur commise dans le  $\xi$  estimé par la méthode de pression statique est faible.

Cette relation entre  $\Delta\rho$  et la tension délivrée par l'amplificateur permet, de façon analogue à la calibration SPM, de présenter les courbes en S en coordonnées probabilité/ $\Delta\rho$ . Sur la figure 4.9, sont présentées les mêmes courbes en S que celles de la figure 3.5, mais en fonction du  $\Delta\rho$ . On peut voir que la probabilité passe de  $0.19$  à  $0.93$  sur un intervalle



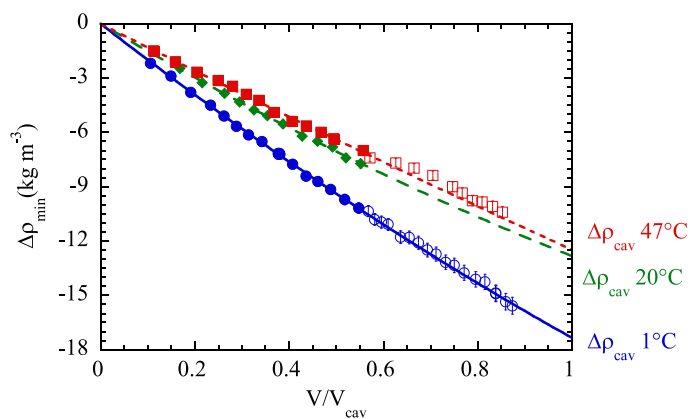


FIGURE 4.8 – Rampes de tension pour trois températures effectuées avec une céramique 1MHz. Cercles bleus : 1°C ; diamants verts : 20°C ; carrés rouges : 47°C . Les ajustements par des polynômes du 2e ordre sont effectués sur les points pleins.

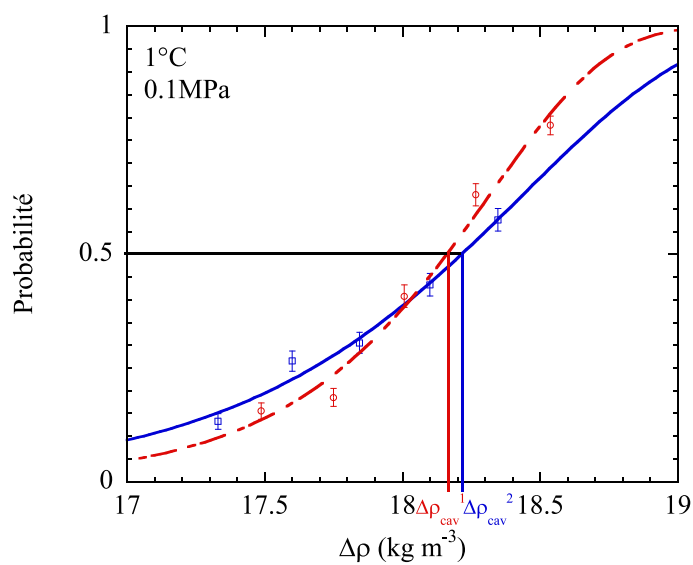


FIGURE 4.9 – Probabilité en fonction de la variation de densité à 1°C. Données identiques à celles de la figure 3.5, converties en densité.

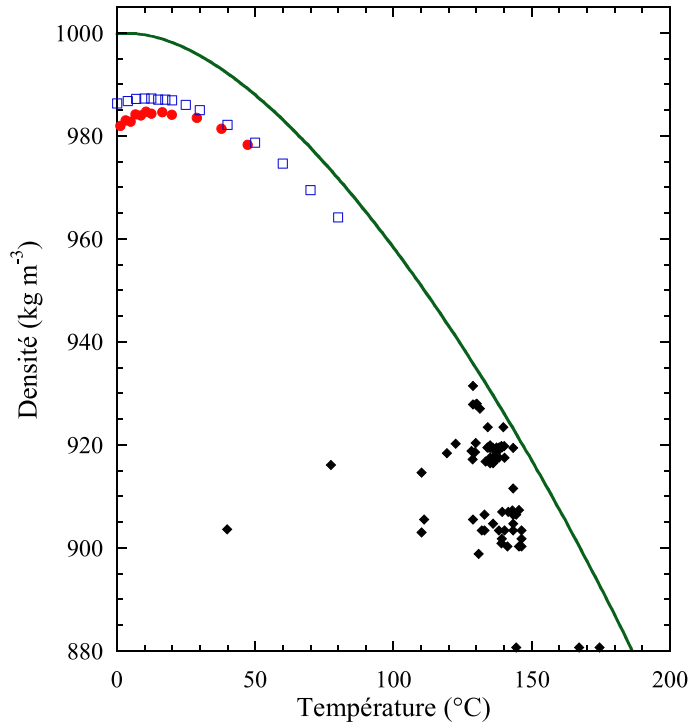


FIGURE 4.10 – Densité de cavitation en fonction de la température. La courbe verte indique la densité de l'eau à pression de vapeur saturante, les points rouges sont les mesures hydrophones dont la barre d'erreur est plus petite que la taille du symbole, les carrés bleus vides sont les mesures de  $P_{cav}$  réalisées par Herbert et converties en  $\rho_{cav}$  à l'aide de l'extrapolation de l'EOS HGK ; les diamants noirs sont les résultats des inclusions [28].

de  $1.05 \text{ kg m}^{-3}$ . Or si l'on considère l'encart de la figure 4.7, on s'aperçoit que la différence de  $\Delta\rho$  entre les deux pics représentés à  $55\%V_{cav}$  et  $81\%V_{cav}$  varie. Ceci permet de voir que l'écart entre ces pics augmente avec l'amplitude de l'onde acoustique ; à  $55\%V_{cav}$  celui-ci est de  $0.25 \text{ kg m}^{-3}$  alors qu'à  $81\%V_{cav}$  on a  $0.47 \text{ kg m}^{-3}$ . Or en considérant la figure 4.9, on peut voir que la probabilité passe de 0.5 à 0.18 pour une variation de  $\Delta\rho$  de  $0.43 \text{ kg m}^{-3}$ . À  $V_{cav}$  la probabilité de caviter après le 6e cycle est donc significativement plus faible. Cette observation permet de justifier que nous considérons que la cavitation a lieu au cours du sixième cycle pour mesurer le temps de vol de l'écho comme sur la figure 3.11, et que nous mesurons la variation de densité sur ce même cycle.

#### 4.1.4 Densité de cavitation

Nous présentons dans cette partie les mesures de la densité de cavitation acoustique réalisées par l'hydrophone optique dans l'eau. Ceci va nous permettre de confronter directement les seuils obtenus par notre méthode acoustique à ceux des inclusions. Rappelons en effet que la densité de l'eau dans les inclusions est connue par la mesure de la température d'homogénéisation, à laquelle la bulle de vapeur d'une inclusion cavitée disparaît au cours du chauffage. En revanche, la pression de cavitation dans les inclusions est connue de manière moins directe : elle est déduite de la densité à l'aide de l'extrapolation d'une

équation d'état.

### Comparaison des méthodes SPM et hydrophone optique pour la cavitation acoustique

La figure 4.10 permet de voir les résultats, en densité, mesurés par l'hydrophone. Si l'on compare la densité à l'équilibre et la densité au seuil de cavitation, on peut voir que le maximum de densité est décalé à plus haute température, entre 9 et 17°C contre 4°C à la pression de vapeur saturante. Sur cette même figure, sont présentées les mesures SPM, réalisées par Herbert, converties en densités par l'EoS HGK<sup>2</sup>. L'accord entre densités directement mesurées par FOPH et pressions converties est bon. Comme nous l'avons évoqué à plusieurs reprises, la SPM donne une valeur supérieure de la pression de cavitation. Sur la figure 4.8 on peut constater une légère non linéarité de la densité en fonction de  $V/V_{\text{cav}}$ . Or celle-ci ne peut-être décelée par la SPM. Puisque le FOPH mesure la densité de l'eau étirée directement, les effets non linéaires, dus à l'onde acoustique mentionnés dans la section SPM, sont pris en compte. Il n'est donc pas surprenant de trouver des résultats FOPH légèrement plus métastables que ceux obtenus par SPM convertis en densité. L'extrapolation de l'EoS HGK n'est donc pas à mettre en cause pour expliquer le désaccord entre nos résultats et les inclusions. Si nous ne pouvons toujours pas nous prononcer quant à sa validité dans les régimes de métastabilité atteints dans les inclusions, cet accord entre pression convertie et densité donne une bonne indication sur la validité de l'extrapolation de l'EoS HGK pour convertir nos valeurs, surtout aux températures supérieures à 40°C. Comme on l'a vu dans la section SPM, les pressions évaluées par SPM sont des limites supérieures de la pression de cavitation réelle. Par ailleurs, cet accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes, indique que la mesure du seuil dans les expériences FOPH n'est pas sensible aux différents changements d'environnement par rapport à la mesure SPM. Rappelons les principales différences ; les expériences FOPH sont : à pression ambiante, avec une céramique vernie dans un cristalliseur ouvert. Alors que dans la SPM, l'eau est sous pression, il n'y a que de l'acier inoxydable comme matériau en dehors de la céramique, et l'eau est dégazée au préalable.

### Comparaison des densités du liquide au seuil de cavitation entre la méthode acoustique et les inclusions

Désormais, sans passer par l'intermédiaire d'une équation d'état extrapolée, nous sommes en mesure de comparer directement nos résultats avec ceux des inclusions. On peut voir sur la figure 4.10 que le désaccord est évident. En effet, si on considère les points, à 40°C pour nos mesures, et celui à 42°C dans les inclusions, où les densités de cavitation sont, respectivement, de 981 kg m<sup>-3</sup> et de 903.6 kg m<sup>-3</sup>, on constate immédiatement que les inclusions sont beaucoup plus loin de la ligne de coexistence liquide/vapeur. On peut donc

2. HGK a été utilisée ici car c'est celle-là qui avait servi pour convertir les densité en pression dans les travaux de Zheng [28]

en conclure que l'eau dans les inclusions est beaucoup plus métastable que lorsqu'elle est étirée par l'onde acoustique. Cependant on peut constater que la dispersion des résultats est très différente pour les deux méthodes. Pour les inclusions, les points sont très étalés entre la courbe de coexistence et les résultats les plus métastables. On voit sur la figure 4.10 que seules deux inclusions ont cavité à des températures très loin de l'équilibre. À cause de nucléation hétérogène, la majorité des inclusions cavitent au début du refroidissement [28]. À l'inverse, nos résultats sont extrêmement reproductibles, comme le montre la barre d'erreur statistique de 5.4% sur le  $\Delta\rho_{\text{cav}}$ , qui n'est de fait pas visible sur la figure 4.10. De plus nous avons répété des mesures de densité avec une céramique dont la fréquence de résonance est de 2MHz et nous trouvons la même reproductibilité. Comme attendu pour un temps de sollicitation plus court, les résultats sont très légèrement plus métastables, ce point est discuté dans la suite (*cf sec. 4.3.3*).

Pour tenter de comprendre ce désaccord, observons de plus près les résultats obtenus par les deux méthodes. Pour cela nous avons tracé, sur la figure 4.12, plusieurs informations permettant de mettre en lumière certains points intéressants. On retrouve bien un maximum de densité en fonction de la température, ce qui porte à croire que nous étudions bien une propriété de l'eau à un seuil particulier. Imaginons que nous soyons en présence de cavitation hétérogène due à des impuretés chimiques<sup>3</sup>, qui diminueraient la tension de surface. Si l'on fait un calcul CNT pour évaluer la tension de surface de l'eau à partir de la pression de cavitation que nous mesurons, il faudrait que, à 20°C, celle-ci passe de 72mN.m<sup>-1</sup> à 22mN.m<sup>-1</sup>.

Il existe d'autres résultats de cavitation obtenus par la méthode des inclusions. Ceux de Shmulovich *et al* [50] notamment qui atteignent des pressions allant jusqu'à -117MPa à 60.5°C, renforcent les mesures de Zheng *et al*. Néanmoins, les inclusions, de par leur procédé de fabrication, ne permettent pas d'étudier la cavitation pour des densités plus élevées que 940 kg m<sup>-3</sup>. Un autre point très intéressant est la comparaison des seuils de cavitation pour une même inclusion, signalés sur la figure 4.12 par les flèches fines. Il s'agit d'une expérience, dont le chemin dans le diagramme de phase est représenté sur la figure 4.11, où après que la cavitation ait eu lieu à 77.5°C pour une densité de 916kgm<sup>-3</sup> - en a sur la figure 4.11- en baissant la température, on continue de refroidir, en suivant l'équilibre liquide/vapeur -de b à c sur la fig.4.11- , jusqu'à ce que l'eau gèle en c. L'eau, en gelant, se dilate et résorbe la bulle de vapeur. Une fois l'inclusion remplie de glace, la température est augmentée, ce qui a pour effet de la faire fondre. L'eau, ainsi chauffée, suit la courbe d'équilibre liquide/glace. Quand l'inclusion atteint le point triple, la vapeur n'apparaît pas tout de suite car l'eau, comme il a été précisé, mouille parfaitement le quartz, mais également la glace. Il est donc possible d'étirer l'eau en suivant la branche de coexistence liquide/solide métastable [14], en pointillés sur la figure 4.11 jusqu'à cavitation en d. Or, lorsque l'eau de l'inclusion, ayant cavité très loin de notre point à même température, est étirée suivant l'équilibre liquide/glace la cavitation arrive très près de nos résultats, voire

---

3. L'éventualité des impuretés mécaniques est très peu probable au vu de la reproductibilité des statistiques de cavitation [8]

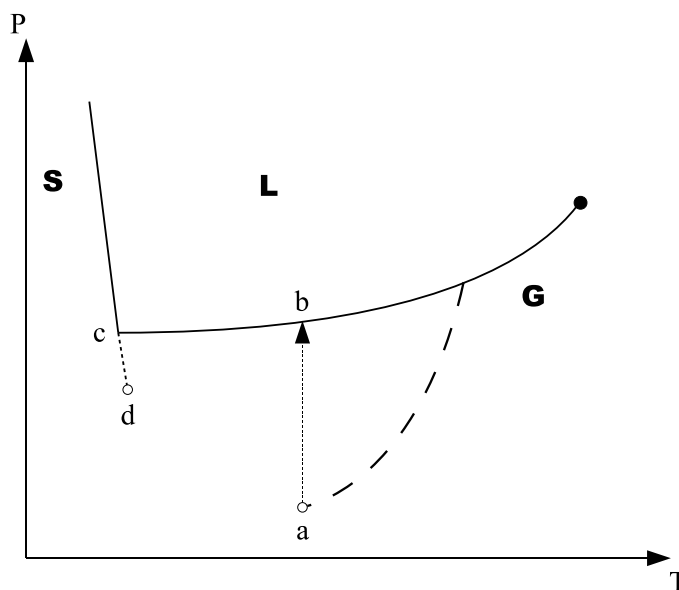


FIGURE 4.11 – Diagramme de phase de l'eau ; en tirets : isochore à pression négative ; en pointillés : extrapolation à pression négative la courbe de coexistence liquide/glace [14].

un peu plus proche de l'équilibre liquide/vapeur comme on peut le voir sur la figure 4.12.

Pour donner un éclairage à ces commentaires, comparons maintenant les chemins thermodynamiques empruntés par ces deux méthodes. Les inclusions sont microscopiques, ce qui, de part la rigidité du quartz, les rend très peu déformables [51]. Le chemin thermodynamique emprunté pour faire caviter l'eau est donc un chemin quasi isochore, représenté par la flèche horizontale épaisse sur la figure 4.12. Si maintenant on examine le chemin thermodynamique que l'eau suit par la méthode acoustique, il s'agit d'un chemin adiabatique, mais qui peut être très bien approximé par un chemin isotherme, comme on l'a vu dans la section 4.1.1, indiqué par la flèche verticale sur la figure. Par ailleurs, si l'on compare les résultats de nos expériences aux autres mesures de seuil de cavitation réalisées avec des méthodes différentes, mais étirant toute l'eau de façon isotherme, (*cf fig. 4.14 et ref. [11]*), on s'aperçoit qu'aucune ne dépasse nos valeurs de façon significative. Vu sous cet angle, on est en droit de se demander s'il n'existerait pas un processus de nucléation complexe, dépendant du chemin thermodynamique suivi pour étirer l'eau.

On pourrait penser à une nucléation par étape, appelée « Ostwald step rule ». Ce type de phénomène intervient dans les transitions de phase par nucléation en régime métastable, où au lieu de nucléer directement la phase la plus stable, le système passe par un état intermédiaire. Celui-ci n'est pas pérenne, car son énergie n'est pas la plus basse du paysage énergétique. En revanche l'énergie de barrière pour créer un germe dans cette configuration intermédiaire, est inférieure à celle nécessaire pour nucléer directement la phase stable. Cela a été prédit par des simulations dans certains cas de cristallisation de protéines [52]. Un tel mécanisme a été observé récemment expérimentalement dans la cristallisation d'un métal de phosphate [53] ou dans des systèmes colloïdaux [54].

Pour qu'un tel mécanisme soit possible lors de la cavitation, il faut qu'il existe un état inter-

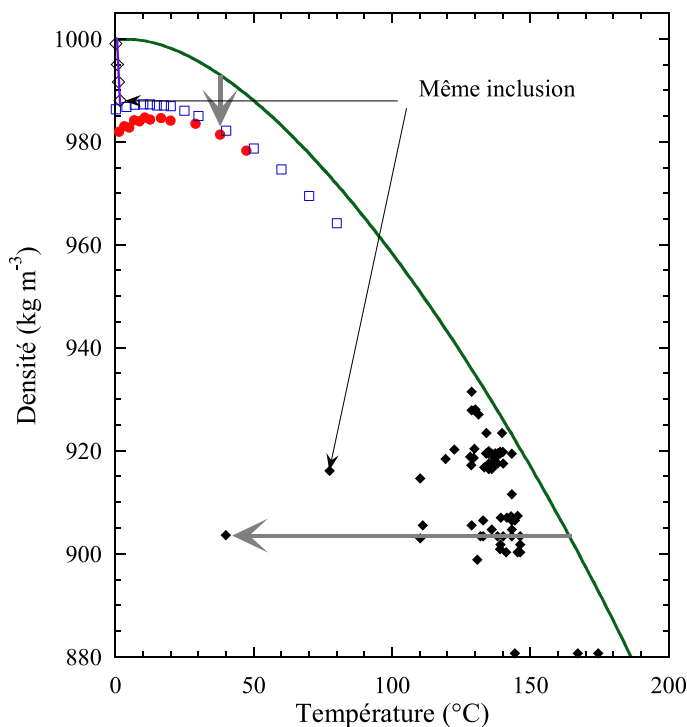


FIGURE 4.12 – Même légende que la figure 4.10 ; carrés bleus : mesures SPM converties en densité, diamants noirs : inclusions ayant cavité en suivant l'équilibre liquide/solide à pression négative, indiqué par la ligne violette.

médiaire entre l'eau liquide et sa vapeur. Or des simulations numériques ont prédit, dans le régime surfondu, une transition liquide haute densité/liquide basse densité [4, 55, 56]. Dans les simulations réalisées avec un modèle de protéine [52], il est montré que la proximité d'un point critique métastable suffit à diminuer considérablement  $E_b$ . Dans le cas de l'eau, il pourrait s'agir d'un point critique métastable à pression négative séparant deux liquides de densité différente, comme celui trouvé dans les simulations de Brovchenko *et al* [57, 58]. Celui-ci n'affecterait pas les inclusions, car le chemin thermodynamique emprunté est très loin du notre dans le diagramme de phase. Afin de tester ces hypothèses, nous avons entrepris une série de mesures à haute température. En effet en étirant l'eau de façon isotherme à haute température on pourrait comparer nos résultats dans la région, *a priori*, non sujette à l'influence du point critique. De par la fabrication de l'enceinte de thermalisation du cristalliseur où nous effectuons les mesures par FOPH, nous ne pouvons pas mesurer la densité de l'eau au seuil de cavitation pour une température supérieure à 50°C. Nous avons donc eu recours à la méthode SPM qui permet de monter à haute température.

## 4.2 Mesures SPM à haute température

Les mesures SPM sont réalisées dans une cellule étanche pouvant supporter des pressions de 18MPa. Nous avons pu, grâce à cette technique, mesurer le seuil de cavitation jusqu'à 190°C. Pour cela nous avons construit une cuve en acier inoxydable, isolée par 15cm de laine de verre, le tout inséré dans une enceinte en bois. Ceci permet d'obtenir une

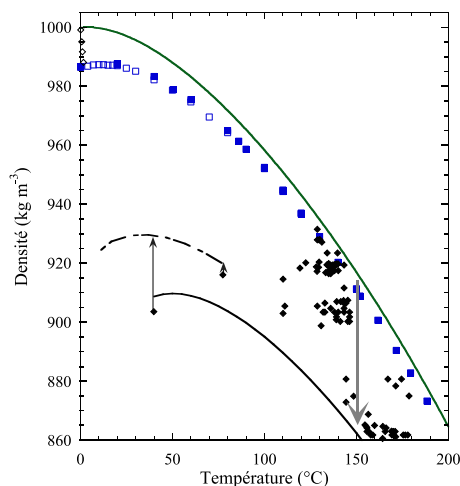


FIGURE 4.13 – Même légende que pour la figure 4.12, les carrés bleus pleins et vides sont les mesures SPM réalisées ici et par Herbert, respectivement, converties en densité, la ligne continue noire représente la limite de cavitation CNT, celle en tirets la limite DFT [10]; la flèche en bas à gauche : correction due à la compressibilité de la matrice de quartz.

bonne stabilité thermique de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  même à des températures au-delà de  $150^\circ\text{C}$ . Nous avons également dû prendre des précautions pour ne pas endommager le capteur de pression dont la température maximum d'utilisation est de  $80^\circ\text{C}$ . Ce capteur est situé juste à l'extérieur du dispositif de thermalisation, mais il est en contact avec l'eau de l'échantillon via un court tuyau, et pourrait donc être amené à trop haute température. Pour cela nous avons utilisé le principe de la « gourde espagnole ». Ce principe consiste à profiter de la chaleur latente de vaporisation d'un liquide pour refroidir. Ici nous avons enveloppé le capteur d'un textile humidifié, et placé un petit ventilateur devant, pour augmenter l'évaporation. Cette installation a permis de maintenir la température en dessous de  $70^\circ\text{C}$  (contrôlée par une résistance de platine en contact avec la partie externe du capteur) quand l'eau dans l'enceinte était à  $190^\circ\text{C}$ .

La SPM permet de mesurer une pression, et non une densité de cavitation. Pour assurer la conversion nous avons utilisé l'EoS HGK [48]. Nous avons vu que la méthode SPM donne une limite supérieure du seuil de cavitation [8]. On peut voir sur la figure 4.10 que les valeurs de pressions obtenues par Herbert converties en densités sont en accord avec les densités directement mesurées. De plus, cet accord s'améliorant à mesure que la température augmente, il semble raisonnable d'utiliser la méthode SPM à haute température pour mesurer le seuil de cavitation et le convertir en densité pour le comparer aux inclusions.

La barre d'erreur sur le  $\Delta\rho_{\text{cav}}$  est l'erreur statistique, déterminée sur une série de neuf expériences, par Herbert au cours de sa thèse. On voit, sur la figure 4.13, que les résultats des mesures à haute température suivent la courbe d'équilibre, sans jamais s'en écarter significativement. Nous observons la cavitation là où les inclusions restent liquides. La flèche épaisse descendante indique l'amplitude de la variation de densité à laquelle on aurait pu s'attendre si l'hypothèse précédente avait été vraie. L'éventualité de l'existence d'un processus de nucléation influencé par un point critique se voit, de fait, effacée. Nous n'avons

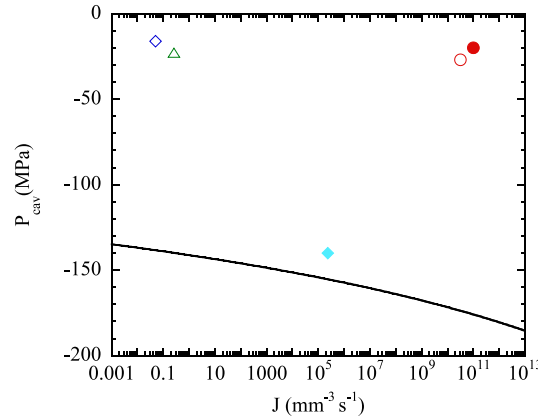


FIGURE 4.14 – Pression de cavitation en fonction de  $J = 1/V\tau$  à  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  excepté pour la cavitation par choc à  $25^\circ\text{C}$  : cercle rouge ; disque rouge : mesure SPM 1 et 2MHz ; diamant vide bleu : vase de Berthelot [14] ; diamant plein bleu : inclusion de quartz ; triangle vert : centrifugation [59] ; la courbe noire est la prédiction CNT, je mettrai les hydrogels aussi.

donc pas répondu aux interrogations soulevées par le désaccord entre les expériences menées selon un chemin isochore, et un chemin isotherme. Sur la figure 4.13, sont représentés les seuils prédits à partir de la CNT et de la DFT [10], convertis en densité par l'EoS IAPWS-95. Dans la mesure où nous sommes loin du point critique de l'eau, qui est à  $374^\circ\text{C}$ , nous prenons le facteur de Poynting (*cf sec. 2.1.1*),  $\delta = 1$ . On peut également noter que les prédictions DFT sont moins métastables que les prédictions CNT. Ceci est dû au fait que l'on ne considère pas l'épaisseur de l'interface liquide/vapeur en CNT, alors qu'en DFT celle-ci est prise en compte par la théorie de van der Waals-Cahn-Hilliard. Ici, on peut apprécier combien certains échantillons permettent d'atteindre des seuils proches de la théorie. Cependant, il est à noter qu'une correction de la densité de l'eau est nécessaire pour prendre en compte la déformation de certaines inclusions atteignant des pressions très négatives [10, 51].

Le désaccord entre inclusions et les autres méthodes de cavitation demeure donc inexpliqué. Nous proposons ici quelques nouvelles pistes qui pourraient expliquer un tel écart. Tout d'abord, comme on a pu le voir en section 2.1.1, il existe une dépendance de la pression de cavitation avec le temps expérimental, mais celle-ci est logarithmique et donc n'affecte que très peu le seuil. Sur la figure 4.14 est montrée la dépendance de la pression de cavitation en fonction de  $J = 1/V\tau$ . On peut constater que la dépendance est faible, mais également que le seuil pour notre  $V\tau$  est plus grand que pour les inclusions. Par ailleurs, on peut apprécier sur cette figure que les autres expériences cavitent pour des pressions très proches de celles atteintes ici. La différence de  $V\tau$  n'est donc pas à mettre en cause.

Les inclusions sont microscopiques, et l'interaction de l'eau avec le quartz est forte comme en témoigne le mouillage parfait. On pourrait donc imaginer une structuration de l'eau qui augmenterait sa tension du rupture. Mais cela est peu probable, car la distance sur laquelle les surfaces induisent une structuration des liquides dépasse rarement une dizaine de molécules, ce qui représenterait 3nm dans le cas de l'eau [60]. Nous devons donc



reconsidérer des explications impliquant les impuretés. Nous proposons deux possibilités : une impureté stabilisante présente dans les inclusions et permettant d'augmenter le seuil de cavitation ou une impureté déstabilisante présente dans toutes les autres expériences.

- Les impuretés stabilisantes pourraient provenir du procédé de fabrication des inclusions. En effet les conditions extrêmes, plus de 600°C entre 730 et 750MPa pendant plus de dix jours, font que l'eau est alors dans un régime super-critique, où l'on sait qu'elle peut dissoudre la silice [61]. Il se pourrait que des agrégats nanoscopiques de silice se forment et modifient la tension de rupture de l'eau en stabilisant le réseau de liaisons hydrogène dans leur voisinage. Cependant l'effet de tels agrégats sur l'eau est méconnu. De plus leur effet est à courte portée, ce qui impliquerait une très forte concentration pour expliquer la stabilisation de toute l'inclusion. Ceci rend envisageable leur détection par une méthode appropriée, comme les spectroscopies à rayons X qui permettraient de mesurer s'il y a une structuration particulière, ou de Raman qui donneraient des indications sur les éléments en présence.
- Les impuretés déstabilisantes seraient présentes dans toutes les expériences, mais disparaîtraient au cours de la fabrication des inclusions. Ceci pourrait être rendu possible par les hautes pressions et températures atteintes au cours de la synthèse : « les agrégats de surfactants sont détruits par la cuisson à plus haute température » comme précisé dans [15]. Insistons sur le fait que ces impuretés doivent être extrêmement nombreuses pour permettre une telle reproductibilité de nos mesures. En effet différentes eaux ont été étudiées [29,8], et si on considère l'expérience réalisée à 2MHz, on peut estimer le volume expérimental à  $10^{-12}\text{m}^3$ , or pour qu'on ait au moins une impureté à chaque salve, il faut que  $c * V_{\text{exp}} \geq 1$  et que la concentration en impuretés,  $c$ , dépasse  $6.3 \cdot 10^{-14} \text{mol L}^{-1}$ . Pour ce qui est des inclusions les plus métastables, il ne doit y avoir aucune impureté dans un volume d'environ  $10\mu\text{m}^{-3}$ , et donc une concentration  $c < 1.7 \cdot 10^{-12} \text{mol L}^{-1}$ . Ces valeurs ne sont pas incompatibles et l'hypothèse consistant à dire que les expériences acoustiques sont sensibles aux impuretés et non les inclusions, est envisageable, cependant l'intervalle est faible. Une autre possibilité serait que les impuretés présentes dans l'eau soient piégées, par adsorption dans les parois des inclusions. Si l'on considère une concentration de  $10^{-7} \text{mol L}^{-1}$  dans l'eau, une inclusion cubique de côté  $a = 10\mu\text{m}$  contient 60000 particules, et un site occupé par  $(100\text{nm})^2$ . Nous choisissons  $10^{-7}$  comme concentration car il s'agit de la concentration des ions hydronium et hydroxyde qui sont créés en permanence par autoprotolyse dans l'eau à pH7. Cette idée est appuyée par le fait que les inclusions remplies avec une solution de NaOH à  $1\text{mol L}^{-1}$  présentent des résultats bien moins dispersés que ceux avec de l'eau pure [62,50], et atteignent des pressions plus négatives. Ces observations font des ions hydronium de bons candidats comme impureté omniprésente, car ils sont en permanence, et dans les bonnes concentrations, dans l'eau.

Néanmoins, pour que les impuretés soient un scénario plausible, il faudrait que l'on puisse expliquer la cavitation précoce dans les inclusions suivant la ligne de coexistence liquide/solide. Dans le cas d'impuretés stabilisantes dans les inclusions, cela signifierait

que celles-ci sont piégées par la glace, et la nucléation serait déclenchée comme pour les autres méthodes. Dans le cas où, les inclusions atteignant des régimes très métastables seraient dépourvues d'impuretés déstabilisantes, la nucléation pourrait être déclenchée par l'interface liquide/solide. Mais cela semble surprenant quand on sait que l'angle de contact de l'eau sur la glace est de  $1^\circ$  [63]. En effet pour avoir une réduction d'un facteur 4.5 sur la pression de cavitation, on peut calculer par la CNT [11], qu'il faudrait un angle de contact de  $113^\circ$ . À ce stade nous avons besoin d'un modèle microscopique ; la glace étant moins dense que le liquide, l'interface pourrait présenter des sites propices à la nucléation hétérogène.

Pour tester l'hypothèse de la nucléation sur les ions hydronium, on pourrait effectuer des expériences de cavitation acoustique en milieu basique ou acide. Mais des problèmes pratiques apparaissent alors. En effet, un milieu basique serait conducteur, il faudrait donc prendre des précautions pour protéger les électrodes de la céramique, en la vernissant par exemple. Mais pour vérifier cette hypothèse il faut atteindre des pH extrêmes de façon à faire disparaître une famille d'ions,  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ . Dans ces conditions il existe peu de vernis qui ne s'altèrent pas rapidement, ce qui rend les expériences compliquées à réaliser.

Une dernière hypothèse pour expliquer notre désaccord avec la CNT, si l'on considère que l'eau des inclusions les plus métastables contient des impuretés stabilisantes, serait d'invoquer les deux types d'interactions présents dans l'eau. En effet, on a vu dans le chapitre 2 que les molécules d'eau interagissent par deux types de liaisons. Or ces liaisons ont des énergies différentes. Il ne serait donc pas étonnant que la cavitation apparaisse lors de la rupture des liaisons les plus faibles. Or la tension de surface anormalement haute de l'eau, utilisée dans la CNT, est souvent présentée comme une conséquence des liaisons hydrogène. Dans la mesure où nous sollicitons le liquide loin de toute paroi, il y a dans le volume concerné les deux types d'interaction. Or si la tension de surface, très élevée dans l'eau, mesurée sur interface plane, résulte des interactions les plus fortes, si par exemple ces interactions confèrent à l'eau une géométrie locale particulière ; dans le volume, la cavitation aura lieu en rompant les liaisons les plus faibles. Ceci pourrait expliquer pourquoi l'on est en désaccord avec la CNT, car il existerait dans ce cas une tension de surface propre à l'interface libre et une tension rupture pour le volume, mais cela ne permettrait pas de comprendre l'écart avec les inclusions.

### 4.3 Analyse du seuil de nucléation

Dans cette partie, nous allons comparer nos résultats aux théories de nucléation. Nous savons que nous sommes loin des prédictions de la CNT, néanmoins nous verrons qu'il est intéressant d'analyser l'écart avec cette théorie. Ici les résultats seront présentés en pression de cavitation, car c'est la variable thermodynamique la plus adaptée pour discuter de la nucléation. En effet la CNT utilise comme variable la pression, et le théorème de nucléation d'Oxtoby *et al* est plus directement applicable avec les données en pression

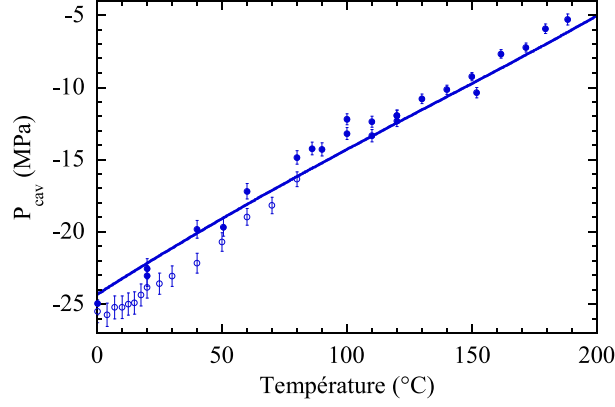


FIGURE 4.15 – Pression de cavitation en fonction de la température; Les disques bleus pleins sont les mesures réalisées au cours de ce travail; les cercles bleus sont les mesures réalisées par Herbert [8]; la ligne continue est la prédiction CNT avec  $\sigma_{\text{eff}} = 0.237\sigma$ .

qu'avec les densités de cavitation. Les résultats SPM de la section précédente, seront donc présentés tels quels, alors que les mesures hydrophones seront converties en pression par l'EoS IAPWS-95.

Nous discuterons des résultats SPM, les pressions mesurées, mais également les statistiques de cavitation. Car seule cette méthode nous permet d'avoir une précision suffisante pour pouvoir utiliser le théorème de nucléation mentionné dans la section 2.1.2. Ensuite, nous décrirons la variation du seuil de cavitation avec la fréquence de l'onde acoustique. En effet, une fréquence plus élevée correspond à un volume et un temps expérimental plus petit, conduisant à une pression de cavitation légèrement plus négative. Nous expliquerons comment nous avons pu vérifier quantitativement ce décalage.

#### 4.3.1 Prédictions CNT et tension de surface effective

Nous allons discuter ici des résultats SPM, en pression, et voir comment ceux-ci se placent par rapport à la CNT. La figure 4.15 montre les pressions mesurées par SPM. On peut voir les mesures réalisées au cours de la thèse de Herbert, et celles réalisées durant celle-ci, ce qui permet de vérifier la reproductibilité de la méthode.

La prédiction CNT établie à partir de la tension de surface de l'eau mesurée expérimentalement<sup>4</sup> n'est pas tracée. Nous avons pu voir que celle-ci se trouve à des pressions bien plus négatives que celles que nous atteignons. En revanche nous pouvons déterminer une tension de surface effective par la CNT, en utilisant nos données expérimentales. Pour ce faire nous calculons  $E_b$ , grâce la définition du seuil de cavitation, établie comme la pression pour laquelle la probabilité de caviter est égale à  $1/2$  :

$$E_b = k_b T \ln \left( \frac{V_{\text{exp}}}{V_c} \frac{k_b T}{h} \tau_{\text{exp}} \ln 2 \right), \quad (4.7)$$

4. voir section 2.1.1

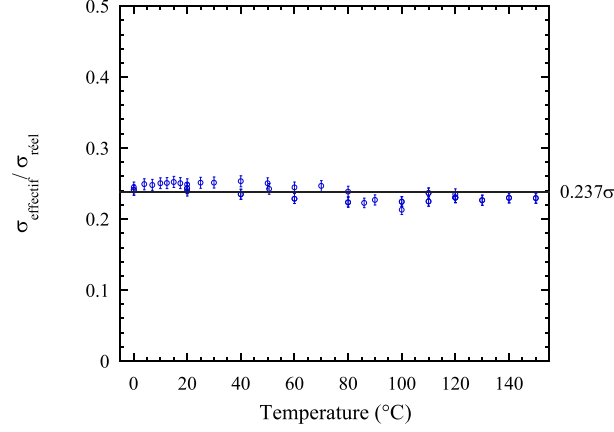


FIGURE 4.16 – Rapport entre  $\sigma_{\text{effectif}}$  et  $\sigma_{\text{reel}}$  en fonction de la température ; la ligne représente la moyenne de ce rapport.

où  $V_{\text{exp}}$  est fixé à  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{mm}^{-3}$  et  $\tau_{\text{exp}}$  à 45ns, le volume critique de nucléation  $V_c$  à 1nm, ce qui nous donne  $\sigma$  par la relation :

$$\sigma = \left( \frac{3k_b T (\Delta P)^2 E_b}{16\pi} \right)^{1/3}, \quad (4.8)$$

où  $\Delta P = P_{\text{sat}} - P_{\text{cav}}$  en utilisant les pressions de cavitation mesurées par SPM. On peut ensuite faire le rapport entre cette tension de surface et celle mesurée expérimentalement. On peut voir sur la figure 4.16 que ce rapport est quasi-constant, égal en moyenne à 0.237, ce qui montre combien on est loin de la pression prédite par la CNT. Mais étonnamment on peut voir sur la figure 4.15, que ce rapport est constant, l'écart type du rapport des tension de surface étant de 0.010. Le décalage, par rapport à la CNT, du seuil de nucléation est donc invariant entre 0.1 et 190°C.

### 4.3.2 Volume critique de nucléation

La SPM permet une résolution très fine dans la mesure des statistiques de cavitation, ce, grâce à une grande stabilité en température et à la possibilité de réaliser des courbes en S à des pressions statiques contrôlées, allant jusqu'à 18MPa. Les statistiques de cavitation réalisées ici sont faites en mesurant la probabilité de cavitation sur 1000 salves, pour 25 tensions d'excitations à 1.6MPa. Cette pression statique est nécessaire, car dans l'eau il y a des problèmes lorsque les mesures sont faites à des pressions plus faibles [8]. L'intervalle de ces tensions est choisi pour satisfaire deux points :

- Obtenir le maximum de points pendant le passage de la probabilité de 0 à 1.
- Avoir des points pour les probabilités 0 et 1 ou très proche.

Comme nous avons pu le voir sur la figure 3.7, la probabilité de cavitation  $\Gamma$  est très bien ajustée par l'équation :

$$\Gamma = 1 - \exp[-\ln 2 \exp(\xi(P/P_{\text{cav}} - 1))] \quad (4.9)$$

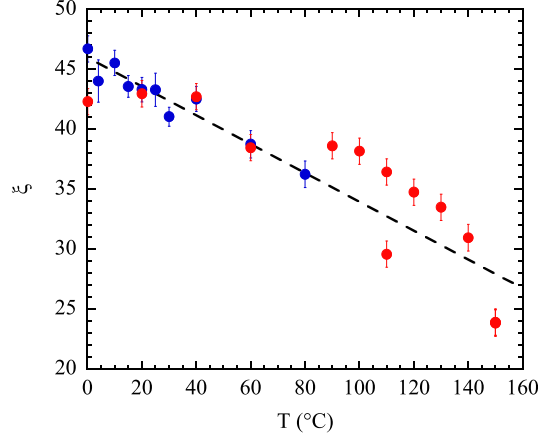


FIGURE 4.17 –  $\xi(T)$  en fonction de la température. Ronds bleus : mesures de Herbert ; disques rouges : cette thèse ; en tirets noirs : ajustement linéaire utilisé pour le calcul du volume critique.

Ceci nous permet de déterminer précisément le  $\xi$  qui est la pente de la courbe en S pour la probabilité 1/2, et provient de la linéarisation de  $E_b$  au voisinage du seuil de nucléation  $\frac{P_{cav}}{k_b T} \frac{\partial E_b}{\partial P}$ , ce de façon reproductible, avec une erreur de 0.8.

On peut voir sur la figure 4.17 la reproductibilité des mesures de statistiques, grâce au bon accord entre les résultats d'Herbert et ceux obtenus ici, dans une autre cellule avec une autre céramique.

Par le théorème de nucléation d'Oxtoby et Kashchiev [1], décrit dans la section 2.1.2, nous pouvons, grâce à nos mesures indépendante de  $xi$  et  $\rho_{cav}$  déterminer le volume critique de nucléation par la relation suivante :

$$\left( \frac{\partial E_b}{\partial P_L} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_L}{\partial P_L} \right)_T \left( \frac{\partial E_b}{\partial \mu_L} \right)_T = v_c, \quad (4.10)$$

soit :

$$v_L = \frac{k_b T}{P_{cav}} \xi \quad (4.11)$$

La figure 4.18 présente nos résultats expérimentaux avec les prédictions CNT. En effet à partir de la pression de cavitation calculée par CNT, on peut déduire le volume critique de nucléation par la loi de Laplace :  $R = 2\sigma/P_{cav}$ . On a représenté sur la figure 4.18 les prédictions faites à partir de la tension de surface mesurée expérimentalement et celle déduite de nos pression de cavitation,  $\sigma_{eff}$ . Comme attendu, les volumes que nous mesurons sont en désaccord avec les volumes prédits par la CNT. Il est à noter que le volume prédit par la CNT est une sous-estimation de la valeur réelle. Néanmoins la comparaison avec la théorie est délicate, car nous ne mesurons pas la cavitation au seuil prédit par la CNT. Lorsque l'on compare nos mesures à la prédiction CNT faite à partir du  $\sigma_{eff}$ , on voit que nous sommes également loin. La CNT ne peut donc pas être modifiée simplement par une tension de surface effective pour interpréter nos résultats à la fois en pression de cavitation et en volume critique. Nous avons besoin pour cela d'un modèle plus raffiné tenant compte

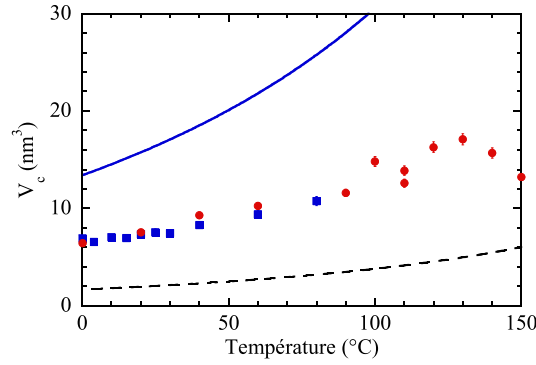


FIGURE 4.18 – Volume critique en fonction de la température. Carrés bleus : mesures de Herbert; disques rouges : cette thèse; Trait tireté noir : prédiction CNT; trait continu bleu : prédiction CNT avec  $\sigma_{eff} = 0.237\sigma$ .

de l'épaisseur de l'interface comme la théorie de fonctionnelle de densité.

Il serait intéressant de calculer le volume critique dans les inclusions. Cela nécessite des rampes de température répétées pour mesurer la statistique de nucléation dans une inclusion. Ce type d'expérience est en cours de réalisation en collaboration avec Mouna El Mekki et Claire Ramboz à Orléans.

### 4.3.3 Mesures hydrophone à 1 et 2MHz

Nous nous intéressons ici à la dépendance du seuil de cavitation en fonction du  $V\tau_{exp}$ . Dans cette partie, nous ne nous attarderons pas sur la comparaison avec le seuil prédit par la CNT dans l'eau à partir de sa tension de surface, ou d'autres théories de nucléation. Nous analyserons l'écart entre les seuils de cavitation, mesurés avec les céramiques 1 et 2MHz, par des arguments généraux de la théorie de nucléation. Pour ce faire nous utiliserons le FOPH, plus facile à mettre en oeuvre que la SPM. Nous convertirons ensuite les densités en pressions pour comparer à la théorie.

#### Mesure à 1 et 2MHz

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 2.1.1, la cavitation est un processus stochastique thermiquement activé. Aussi, son seuil est défini comme la pression pour laquelle on a une probabilité 1/2 de voir la cavitation se produire, cette pression peut être définie comme suit :

$$\Gamma_0 V_{exp} \tau_{exp} \exp\left(-\frac{E_b(P_{cav})}{k_b T}\right) = \ln 2, \quad (4.12)$$

Puisque le temps et la taille de sollicitation sont déterminés par la longueur d'onde acoustique, on peut considérer que  $V_{exp} \tau_{exp} \propto \tau^4$ . Si l'on change  $1/\tau$  en  $f$ , on a, pour deux expériences réalisées à des fréquences  $f_1$  et  $f_2$ , une variation de  $E_b$  prédite par la théorie

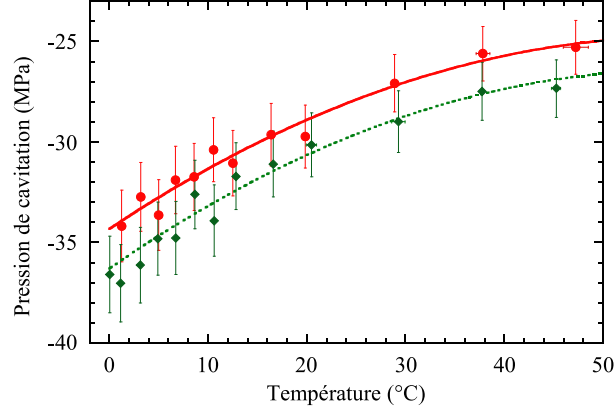


FIGURE 4.19 – Pression de cavitation en fonction de la température pour deux fréquences d’excitation ; les disques rouges sont les mesures à 1MHz, les diamants verts sont celles réalisées à 2MHz.

de nucléation :

$$\frac{E_{b,2} - E_{b,1}}{k_b T} = 4 \ln \frac{f_1}{f_2}. \quad (4.13)$$

De plus d’après la définition du  $\xi$  déterminé à partir des courbes en S présentées en section 2.1.1, nous savons que :

$$\left( \frac{\partial E_b}{\partial P} \right) (P_{cav}) = - \frac{k_b T}{P_{cav}} \xi. \quad (4.14)$$

La mesure du  $\xi$  requiert une grande stabilité, aussi nous avons utilisé les mesures effectuées dans la cellule haute pression [29], [64]. Comme on peut le voir sur la figure 4.17, à partir de ces données on fait un ajustement linéaire  $\xi = 45.9 - 0.120 T$ , avec  $T$  en °C.

À partir des équations 4.13 et 4.14, et en linéarisant  $E_b$ , on peut estimer le changement dans  $P_{cav}$  :

$$\frac{P_{cav,2}}{P_{cav,1}} = 1 + \frac{4}{\xi} \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (4.15)$$

et le comparer à notre expérience. Ceci est représenté sur la figure 4.19, où les mesures hydrophone à  $f_1 = 1.03$  MHz et  $f_2 = 1.99$  MHz sont montrées. Un ajustement parabolique de  $f_1$  donne  $P_{cav} = -34.3 + 0.327 T - 0.00280 T^2$  avec  $P_{cav}$  en MPa et  $T$  en °C. En multipliant par le facteur donné par la relation 4.15 on a la prédiction des résultats pour la fréquence  $f_2$ . On peut voir sur la figure 4.19 que la pression ainsi estimée passe bien par nos données expérimentales. Bien que l’erreur statistique soit comparable au décalage prédit, l’écart systématique entre nos données aux 2 fréquences est bien reproduit sur tout l’intervalle de température, et ce, uniquement à partir de données expérimentales, sans paramètre de fit supplémentaire. Il est important de noter que le raisonnement précédent est basé sur des arguments généraux de la théorie de nucléation, et non sur la description microscopique du phénomène de cavitation. C’est pourquoi nous avons pu choisir un ajustement parabolique pour  $P_{cav}(T)$ , au lieu d’une analyse basée sur un modèle spécifique de nucléation comme dans [40].

## 4.4 Conclusion partielle

Les mesures de densité dans l'eau au seuil de cavitation ont donc confirmé que le seuil de cavitation acoustique est bien différent du seuil atteint dans les inclusions. Par la méthode acoustique, nous obtenons des résultats très loin des prédictions théoriques de la théorie classique de nucléation, comme de la théorie de la fonctionnelle de densité. Nous ne pouvons donc pas discriminer les différents scénarios expliquant les anomalies de l'eau dans le régime surfondu. En revanche, l'accord entre les mesures de pression et de densité nous a permis de vérifier la reproductibilité du seuil de cavitation acoustique. De plus grâce à l'hydrophone optique nous avons pu évaluer les nonlinéarités acoustiques. Ainsi, en utilisant les  $\xi$  mesurés par SPM, il a été possible d'estimer le volume critique de nucléation dans nos expériences. Par ailleurs, la précision de l'hydrophone permet de déceler la différence dans le seuil de cavitation entre 1 et 2MHz. Ceci permet de voir que l'on sonde bien un phénomène thermiquement activé, dans un liquide où on peut voir un maximum de densité. Les mesures de pression à haute température ont montré qu'une tension de surface effective, ayant la même dépendance en température que la tension de surface réelle, permet à la CNT de prédire nos mesures de pression mais pas de volume de nucléation.



## Chapitre 5

# Autres Liquides

Les différentes mesures réalisées dans l'eau par la méthode acoustique nous montrent que l'on a un réel désaccord avec la CNT. En effet, nous avons pu voir que, malgré les nombreuses précautions prises dans la thèse de Herbert, il ne semble pas possible d'atteindre les régimes de pression atteints dans les inclusions. Nous avons pu voir également que les extrapolations d'équations d'état n'étaient pas à mettre en cause.

Pour tester notre dispositif acoustique, nous avons donc entrepris des mesures dans d'autres liquides, plus « simples », dans la mesure où ils ne présentent pas d'anomalies dans leurs propriétés thermodynamiques et dans l'eau lourde, très similaire à l'eau. Cette dernière n'est différente de l'eau, au niveau moléculaire, que par la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium. Ceci a pour effet de décaler légèrement en température et en pression toutes les propriétés de l'eau mais on observe les mêmes anomalies que dans l'eau, on retrouve l'importance des liaisons deutérium, analogues aux liaisons hydrogène. Les autres liquides ont été choisis pour leur tension de surface (*cf tab. 5.1*). Nous avons choisi des liquides dont les tensions de surface se répartissent entre celle de l'eau et celle de l'heptane. La nature des interactions entre les constituants des liquides a également été un élément du choix. Comme on a pu le voir, les molécules d'eau possèdent des sites donneurs et accepteurs de liaisons H, ainsi qu'un moment dipolaire. Ici nous avons étudié l'éthanol qui a un moment dipolaire très proche de celui de l'eau, de 1.69D, contre 1.87D pour l'eau, et des sites donneurs et accepteurs de liaisons H. Le diméthyl sulfoxyde pur, (DMSO dans la suite du texte), n'interagit pas par liaison H, en revanche il possède un fort moment dipolaire de 4.3D. L'heptane ne possède pas de moment dipolaire ni de liaison H, les molécules interagissent donc par des forces de van der Waals, plus faibles que les interactions mentionnées précédemment.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié par SPM l'éthanol et l'heptane [65]. Antérieurement, Herbert avait étudié le DMSO [8] et effectué une étude préliminaire de la limite de cavitation dans l'éthanol. S. Cersoy a étudié l'eau lourde ( $D_2O$ ).

Ici nous avons également réalisé une étude préliminaire de la densité de cavitation dans l'éthanol avec l'hydrophone.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats SPM dans les différents liquides et les

comparons à la CNT. Les premiers résultats de mesures de densité de l'éthanol au seuil de cavitation seront commentés à la fin.

## 5.1 Mesures SPM

Pour mesurer le seuil de cavitation dans ces quatre liquides nous avons procédé avec la SPM. Comme pour l'eau, les liquides sont préalablement dégazés. Pour l'heptane, dont les vapeurs sont plus toxiques que celle des autres liquides étudiés ici, nous avons dû trouver une solution pour dégazer par ébullition, sans trop polluer notre environnement de travail. Pour cela nous avons raccordé la sortie de la pompe XDS 10 à un tube réfrigérant, surmontant un erlenmeyer, dans lequel circulait un mélange eau-éthylène glycol thermalisé à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Celui-ci a pour rôle de condenser les vapeurs d'heptane provenant de l'ébullition pour les recueillir sous forme liquide. Les liquides utilisés sont tous de haute pureté ; nous nous sommes procurés l'éthanol (pureté  $>99.8\%$ ) chez Fluka ; l'heptane (pureté  $>99\%$ ) et le DMSO (pureté  $>99.5\%$ ) chez Sigma. L'eau lourde (pureté  $>99.7\%$ ) provient du Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay. Nous avons utilisé la même cellule que pour l'eau, thermalisée entre  $-10$  et  $80^{\circ}\text{C}$  pour l'éthanol et l'heptane. Par ailleurs nous nous sommes assurés de la compatibilité des matériaux de l'enceinte avec ces liquides. Si, dans le cas de l'eau, nous pouvions sans commettre une grande erreur, assimiler le trajet adiabatique à une isotherme en raison de la proximité du maximum de densité à  $4^{\circ}\text{C}$ , cela n'est pas aussi évident dans les autres liquides. Exceptée l'eau lourde, qui a un maximum de densité à  $11.2^{\circ}\text{C}$ , les autres liquides étudiés ici ont une variation de densité monotone en température. Pour les variations de pression observées, nous avons une variation de température au point focal de  $-4^{\circ}\text{C}$  dans l'heptane thermalisé à  $-12^{\circ}\text{C}$  et  $-6^{\circ}\text{C}$  dans l'éthanol thermalisé à  $-10^{\circ}\text{C}$ . Par simplicité, nous présentons toutes les mesures en fonction de la température du bain thermostaté. Précisons ici que nous cherchons à voir une tendance de la pression de cavitation pour comparer les résultats obtenus dans l'eau. Nous prendrons les résultats SPM comme une évaluation, plus que comme une mesure précise de la pression de cavitation. Dans la gamme de pression statique où ont été mesurées les tensions de cavitation, nous n'avons pas observé de non linéarité dans la relation  $P(\rho V_{\text{cav}})$ . Nous utilisons donc une relation linéaire entre  $P$  et  $\rho V_{\text{cav}}$ , alors que comme nous avons pu le voir, cela peut entraîner une estimation de  $P_{\text{cav}}$  moins négative que la réalité (*cf* *paragraphe* 3.2.2). Jusqu'à présent nous avons fait les calculs CNT en prenant  $\delta = 1$ . Ceci était justifié par le fait que l'on était à plus de  $150^{\circ}\text{C}$  du point critique. Dans le cas de l'éthanol et l'heptane ce n'est plus aussi justifié car leur  $T_c$  n'est pas aussi élevée par rapport aux températures des expériences, et nous avons pris cette correction en compte, en utilisant  $\rho_{\text{liq}}(P_{\text{sat}})$  et  $\rho_{\text{vap}}(P_{\text{sat}})$  de Ref. [66] pour l'éthanol, et Ref. [67] pour l'heptane.

### 5.1.1 Résultats sur la pression de cavitation en fonction de la température

Les caractéristiques des expériences de cavitation acoustique dans l'eau sont retrouvées pour tous les liquides étudiés par SPM : grande reproductibilité des mesure du seuil de

Liquide	D <sub>2</sub> O	éthanol	heptane	DMSO
$P_{\text{sat}}$ et $T_c$	[67]	[66]	[67]	[68]
$P_{\text{sat}}$ à 20°C (kPa)	2.02	5.94	4.48	0.058
$\sigma$	[47]	[69]	[67]	[70]
$\sigma$ à 20°C (mN m <sup>-1</sup> )	72.6	22.2	20.6	43.7
$T_c$ (°C)	370	241	267	447 [71]

TABLE 5.1 – Références des données utilisées pour la prédictions du seuil par la CNT. La tension de surface à 20°C est donnée pour indication.

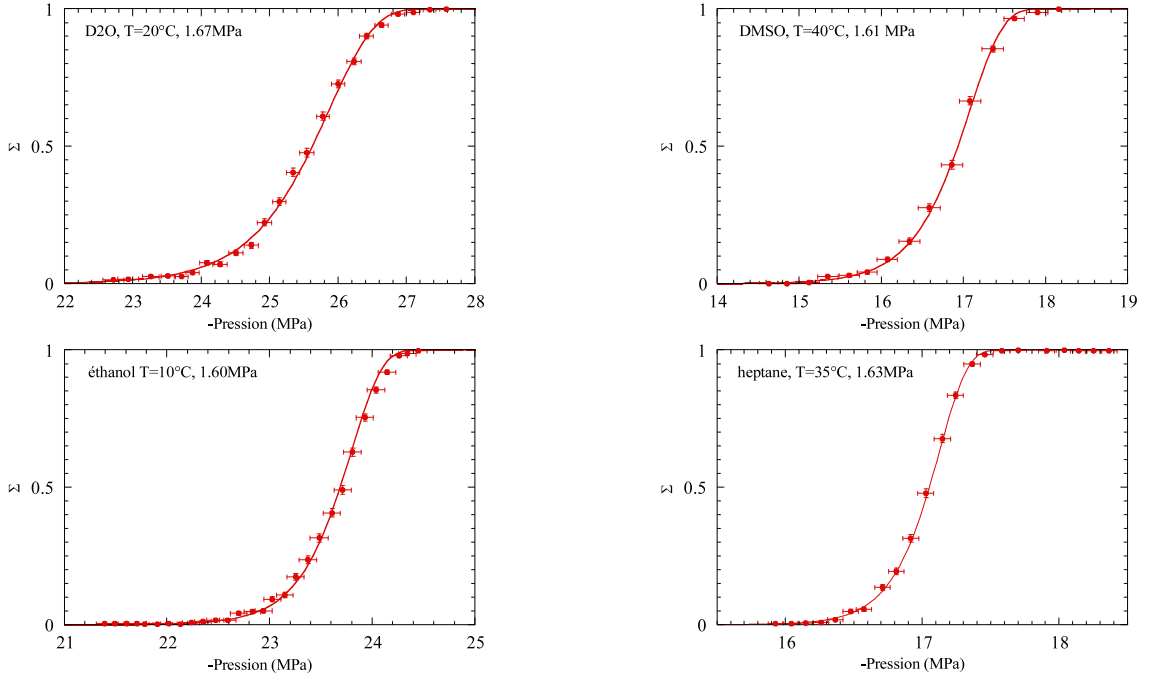


FIGURE 5.1 – Statistiques de cavitation dans les différents liquides étudiés ici par SPM. Les points rouges sont les données expérimentales ; chaque probabilité est mesurée sur 1000 salves ; la courbe rouge est l’ajustement par courbe en S.

cavitation, très bon ajustement des statistiques par une courbe en S, et dépendance linéaire entre  $P_{\text{stat}}$  et  $\rho_{\text{liq}}(P_{\text{stat}})V_{\text{cav}}$ .

Sur la figure 5.1, on peut voir la qualité de l’ajustement de nos données expérimentales dans tous les liquides étudiés ici. Ceci constitue un indice quant-à la nature du seuil de cavitation. En effet l’ajustement par une double exponentielle est typique des processus thermiquement activés. Cela exclut la possibilité d’avoir affaire à de la cavitation hétérogène déclenchée par des impuretés mécaniques. Car si la cavitation était déclenchée par des gaz piégés transportés par des impuretés, les statistiques de cavitation ne pourraient présenter un seuil aussi marqué [29]. Néanmoins, si le seuil se trouve loin des prédictions théoriques, ou d’expériences réalisées antérieurement, la cavitation hétérogène thermiquement activée ne peut être exclue.

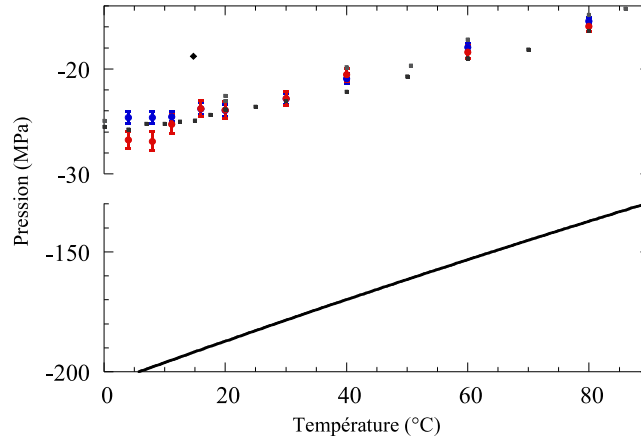


FIGURE 5.2 – Pression de cavitation en fonction de la température dans l’eau lourde. Les disques rouges, et les carrés bleus vides sont les résultats de deux séries de mesures indépendantes. Le diamant noir est la pression la plus négative atteinte dans un vase de Berthelot en verre [14]. Pour comparer, les carrés gris sont les résultats obtenus dans l’eau au cours de 9 expériences. La ligne noire est la prédiction CNT avec  $\Gamma_0=10^{19}$ , pour la lisibilité des données, l’axe vertical a une rupture d’échelle.

Il est donc important de comparer les valeurs expérimentales de  $P_{\text{cav}}$  à la théorie. En principe, les raideurs  $\xi$  des courbes en S pourraient être utilisées pour déduire les volumes critiques de nucléation. Cependant, nous n’avons pas réalisé de mesures suffisamment précises avec l’hydrophone dans ces liquides. Nous n’utiliserons donc pas les raideurs mesurée dans l’enceinte haute pression. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus dans les différents liquides.

Les résultats des expériences menées dans l’eau lourde, effectuées dans deux échantillons différents, sont présentés sur la figure 5.2. L’accord entre ces deux séries indique, ici encore, une bonne reproductibilité. À notre connaissance, il n’existe pas d’expérience de cavitation dans le  $D_2O$ . Cependant nous citons les mesures réalisées par Henderson et Speedy, dans un tube de Berthelot en verre [14]. Par cette technique ils ont cherché à localiser le maximum de densité à pression négative. Ils ont étudié  $H_2O$ ,  $D_2O$ , et un mélange pour localiser ce maximum. Sur la figure 5.2 nous avons mis le point où ils ont étiré le liquide au maximum. En regardant les résultats obtenus ici, on peut noter que l’écart entre les pressions de cavitation dans les deux isotopes est inférieur à la barre d’erreur. Si l’on procède comme précédemment quand nous avons étudié le seuil en fonction de la fréquence de l’onde sonore, on voit que la proximité entre les pressions mesurées dans l’eau et son isotope deutéré est attendue quand on considère l’écart entre leurs tensions de surface. En effet, les tensions de surface comparées à même température, diffèrent de moins que 0.25%, ce qui impliquerait une différence dans le seuil de moins que 0.37%. Cependant nous demeurons toujours loin de la limite prédite par la CNT, nous avons un facteur 8 entre celle-ci et nos mesures. Nous obtenons donc le même désaccord entre la CNT et nos expériences, que ce soit dans  $H_2O$  ou dans  $D_2O$ .

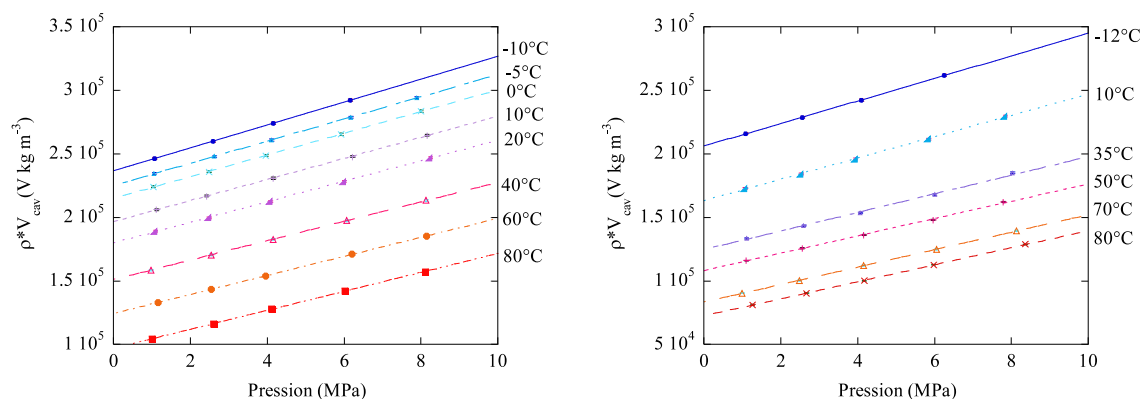


FIGURE 5.3 – Tension de cavitation multipliée par la densité en fonction de la pression statique pour toutes les températures étudiées ici, dans l'éthanol (à gauche), et dans l'heptane (à droite). Les points sont nos données expérimentales, les ajustements sont linéaires. Les barres d'erreur sont contenues dans les symboles.

Nous nous intéressons maintenant à l'éthanol et l'heptane. Comme on peut le voir sur la figure 5.3, dans la gamme de pressions statiques utilisées, nous voyons une dépendance linéaire de  $\rho V_{\text{cav}}$  avec  $P_{\text{stat}}$ . Nous pouvons comparer nos résultats à des travaux antérieurs. Dans l'éthanol, nous indiquons les pressions les plus négatives atteintes dans des vases de Berthelot métalliques : celles-ci sont moins négatives que celles obtenues par la méthode acoustique. Vinogradov et Pavlov ont mesuré la pression de cavitation dans l'éthanol et dans l'heptane, en utilisant un fil fin de platine pour surchauffer le liquide étiré par une onde acoustique [72]. La comparaison est moins directe, dans la mesure où les gammes de températures étudiées dans les deux expériences ne se recoupent pas. Néanmoins, on peut dire, au regard des tendances dessinées par ces pressions de cavitation, que nos mesures sont moins métastables dans l'éthanol, et légèrement plus dans l'heptane. Les données à haute température, près des points critiques sont en très bon accord avec les prédictions CNT. En revanche, on observe pour les deux liquides, une déviation des mesures par rapport à la théorie quand la température diminue. Ce comportement persiste à plus basse température, où nos points se trouvent entre 30 et 36% au dessus de la CNT pour l'éthanol et entre 25 et 39% pour l'heptane. Comme nous l'avons souligné précédemment, la SPM sous-estime la pression de cavitation, et une méthode plus directe donnerait, a priori, des résultats plus proches de la théorie. Ceci incite à continuer les expériences avec l'hydrophone.

Dans le DMSO, nous ne connaissons pas de mesures du seuil de cavitation. On peut voir sur la figure 5.5 que la pression de cavitation prédite par la CNT est quatre fois supérieure à celle mesurée. L'accord avec la CNT est donc intermédiaire, entre celui des isotopes de l'eau d'un côté et de l'heptane et de l'éthanol de l'autre.

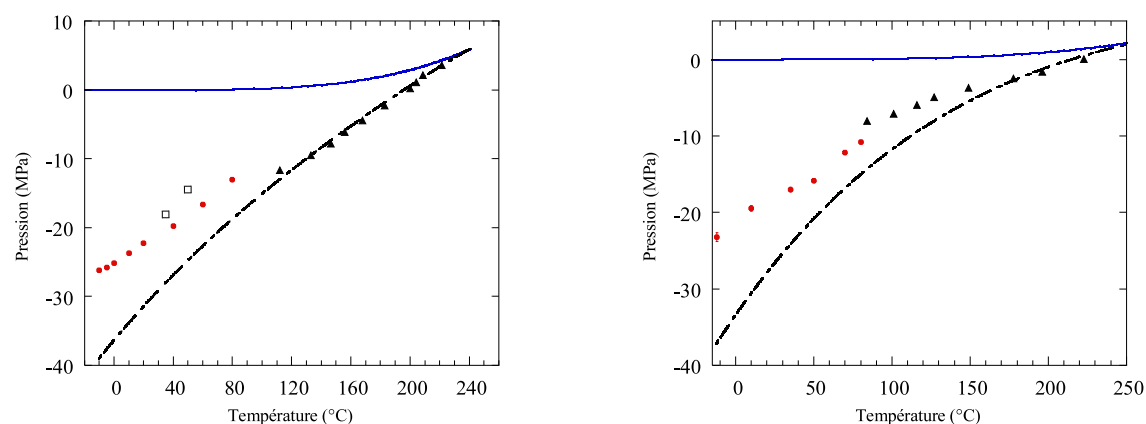


FIGURE 5.4 – Pression de cavitation en fonction de la température dans l'éthanol (à gauche), et dans l'heptane (à droite). Sur chaque encadré sont représentés la pression de vapeur saturante (trait continu bleu),  $P_{\text{cav}}$  évalué par SPM (disques rouges), et la prédiction CNT avec  $\Gamma_0=10^{19}$  (traits en tirets-pointillés noirs). Des données des travaux précédents sont présentés : Ref. [73] (carrés vides noirs) et Ref. [72] (triangles pleins noirs).

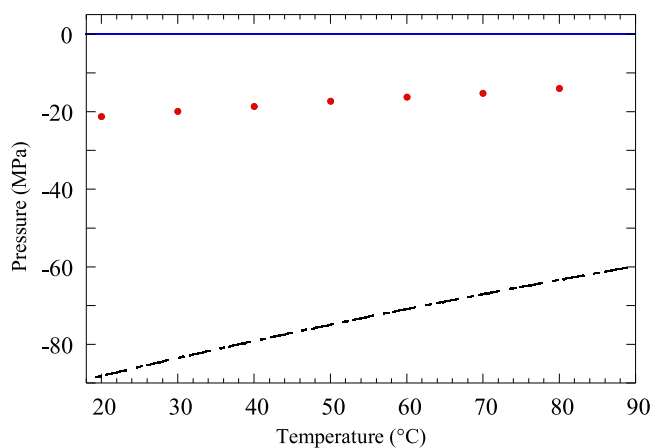


FIGURE 5.5 – Pression de cavitation en fonction de la température dans le diméthyl sulfoxyde. Les disques rouges, sont les résultats expérimentaux. La ligne noire est la prédiction CNT avec  $\Gamma_0=10^{19}$

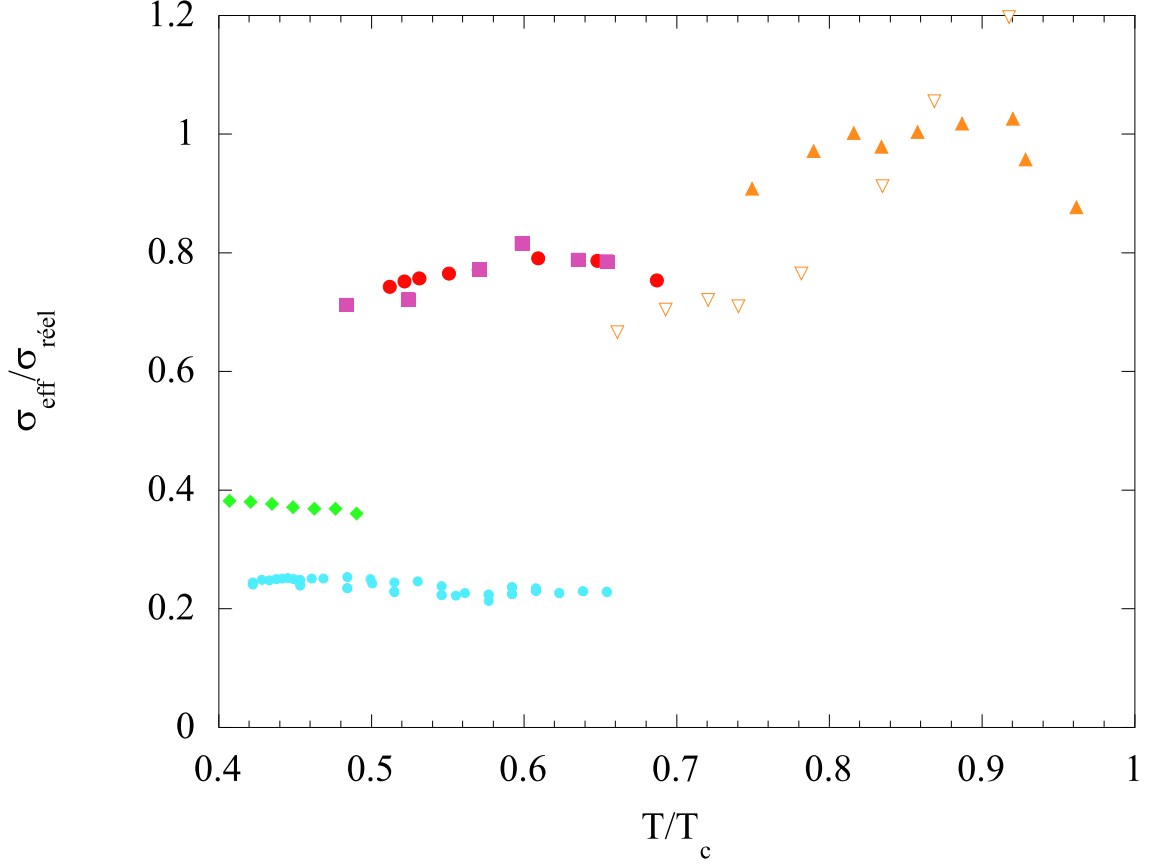


FIGURE 5.6 – Rapport des tensions de surface calculées à partir des résultats expérimentaux,  $\sigma_{\text{eff}}$  et de la tension de surface réelle  $\sigma_{\text{reel}}$  en fonction de  $T/T_c$  pour trois liquides. Les disques rouges représentent l'éthanol; les triangles pleins oranges sont les mesures dans l'éthanol de de la référence : [72]; les carrés mauves représentent l'heptane; Les triangles vides sont les mesures dans l'heptane de la référence [72]; les diamants verts sont les résultats dans le DMSO; les ronds bleus sont l'eau.

### 5.1.2 Analyse en terme de tension de surface effective

Si nous calculons, comme nous avons pu le faire pour l'eau, une tension de surface effective à partir des mesures de pression de cavitation, on peut voir sur la figure 5.6 que le rapport  $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_{\text{reel}}$  est constant pour tous les liquides étudiés ici excepté à proximité du point critique. Nous n'avons pas mis le  $\text{D}_2\text{O}$ , car identique à l'eau. La CNT semble donc capable de prédire les résultats expérimentaux de mesure de pression, à condition d'utiliser une tension de surface modifiée. Mais la correction devient de plus en plus importante à mesure que la tension de surface devient grande.

Pour tous les liquides étudiés ici, la méthode acoustique permet une mesure très reproductible du seuil de cavitation, et des statistiques. Lorsque des données existent on peut voir que nos mesures sont en accord. Ceci nous conforte dans l'idée que la méthode acoustique permet d'atteindre le seuil de cavitation homogène. La comparaison avec le seuil prédit par CNT est également un indice du caractère homogène de notre seuil. En effet on peut voir que dans l'heptane et l'éthanol nos mesures sont à environ 30% de la prédic-

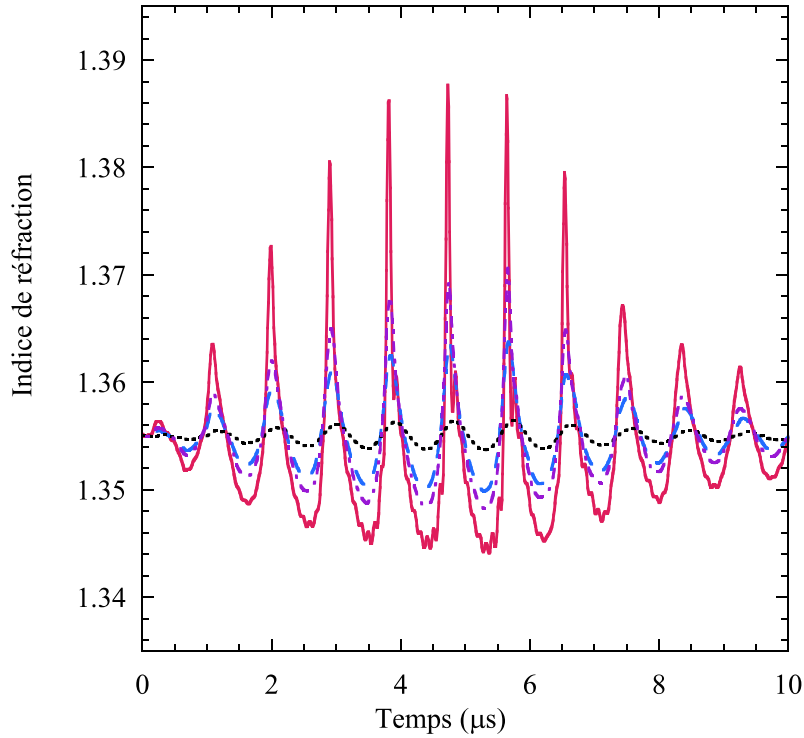


FIGURE 5.7 – Indice de réfraction de l'éthanol en fonction du temps pour plusieurs amplitudes de l'onde acoustique ; en pointillés noirs :  $13\%V_{\text{cav}}$  ; en tirets bleus :  $34\%V_{\text{cav}}$  ; en tirets-pointillés mauves :  $50\%V_{\text{cav}}$  ; trait continu rouge :  $80\%V_{\text{cav}}$

tion CNT. Or d'une part, notre évaluation par SPM sous-estime la pression de cavitation, et d'autre part la CNT surestime le seuil, (*cf* 2.1.1). On peut également remarquer que l'éthanol et l'heptane ont des interactions très différentes, mais que leur tension de surface sont proches. C'est pourquoi il serait intéressant d'avoir une mesure du seuil de cavitation plus directe qu'avec la SPM. Une première piste consiste à utiliser l'hydrophone optique.

## 5.2 Étude préliminaire de l'éthanol par l'hydrophone optique

Nous avons réalisé des mesures à l'hydrophone optique analogues à celles effectuées dans l'eau. À l'air libre, dans un cristalliseur, nous avons mesuré la tension de cavitation dans l'éthanol, puis avons mesuré la variation maximum de l'indice de réfraction pour différentes valeurs de  $V/V_{\text{cav}}$ . Pour éviter que l'éthanol n'absorbe l'eau de l'air ambiant, nous avons construit un couvercle étanche pour le cristalliseur laissant passer le support de la fibre. Ceci permet également d'étudier l'éthanol à des températures proches de son seuil d'ébullition, sans avoir trop d'évaporation. Cependant nous avons observé des différences majeures avec l'eau, dont certaines rendent l'interprétation des résultats délicate.

Tout d'abord intéressons-nous à la modulation de l'indice de réfraction de l'éthanol dû au passage de l'onde acoustique. Cette modulation est présentée sur la figure 5.7, pour plusieurs amplitudes de sollicitation. On peut alors voir que la dissymétrie entre pression



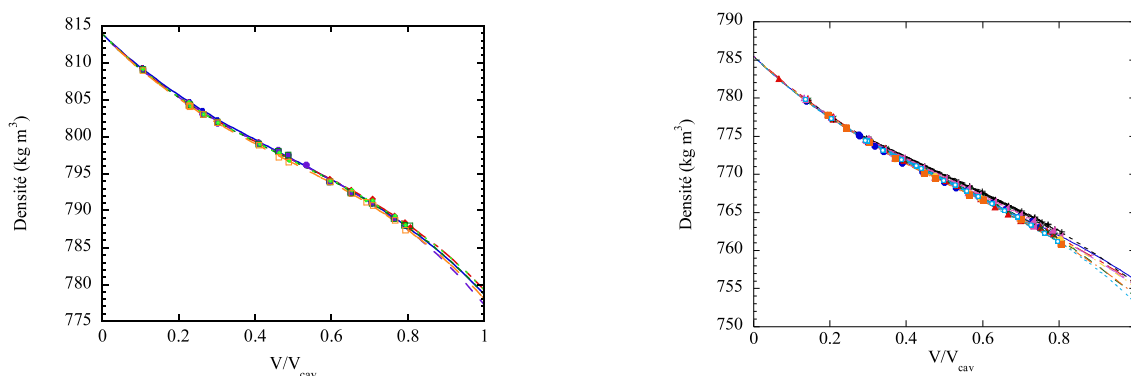


FIGURE 5.8 – Densité en fonction de  $V/V_{cav}$ . À gauche : 6 expériences réalisées à  $-10^{\circ}\text{C}$  ; à droite : 9 expériences réalisées à  $25^{\circ}\text{C}$  ; les ajustements sont des polynômes d'ordre 3 sur les mesures de densité allant toutes jusqu'à  $80\%V_{cav}$ .

positive est négative est beaucoup plus importante que dans l'eau et que l'on observe des ondes de choc à pression positive. Comme nous avons pu le voir par les expériences SPM, les seuils mesurés dans l'éthanol sont beaucoup plus proches de la limite prédite par CNT que dans l'eau, et donc de la limite spinodale également. Or Appert *et al* [33] ont observé de telles ondes de choc dans des simulations, mais également expérimentalement, dans l'hélium. Dans cet article, ces non-linéarités sont liées à la courbure de l'équation d'état, car les mesures de seuil de cavitation sont proches de la limite spinodale.

Les rampes effectuées de façon analogues à l'eau sont également très différentes. Comme on peut le voir sur la figure 5.8, la courbure  $\rho(V/V_{cav})$  n'est pas monotone. Nous avons constaté cela pour plusieurs températures de  $-10$  à  $25^{\circ}\text{C}$ , et avons répété neuf fois l'expérience à  $25^{\circ}\text{C}$ , dans différentes conditions (changement d'éthanol, fibre clivée, temps de l'éthanol passé dans le cristalliseur différents). Cette inversion de courbure apparaît aux alentours de  $60\%$  de  $V_{cav}$ , ce qui implique que nous mesurons  $\rho$  jusqu'à  $80\%V_{cav}$ . Or ces expériences sont délicates car la cavitation survient fréquemment pour ces tensions. On pourrait invoquer une non-linéarité de l'amplitude du déplacement de la surface du transducteur à partir d'une certaine tension, car les tensions seuils sont plus élevées que dans l'eau, environ  $2.25\text{ V}$  contre  $1.45\text{ V}$  dans l'eau. Mais cela est peu vraisemblable dans la mesure où la pente de  $\rho(V/V_{cav})$  augmente(en valeur absolue), pour les tensions proches de  $V_{cav}$ . Or dans le cas où la réponse de la céramique est à mettre en cause, on s'attend à ce que la céramique devienne moins efficace pour des tensions plus fortes, ce qui va à l'encontre du changement de courbure observé.

Comme nous l'avons évoqué dans la section 5.1, la variation de température induite par la détente adiabatique dans l'éthanol est importante. On peut avoir une idée de cet effet grâce à la figure 5.9. Sur ces graphes nous avons représenté par un trait en tirets pointillés, la moyenne des ajustements des données expérimentales présentées sur la figure 5.8. Pour calculer la variation de température au point focal due à la détente adiabatique, nous avons utilisé l'EoS de Dillon et Penoncello [66] que nous avons extrapolée dans la région métastable des pressions négatives. La température se calcule en fixant l'entropie et en faisant varier la densité. On peut voir que ces variations de température sont très

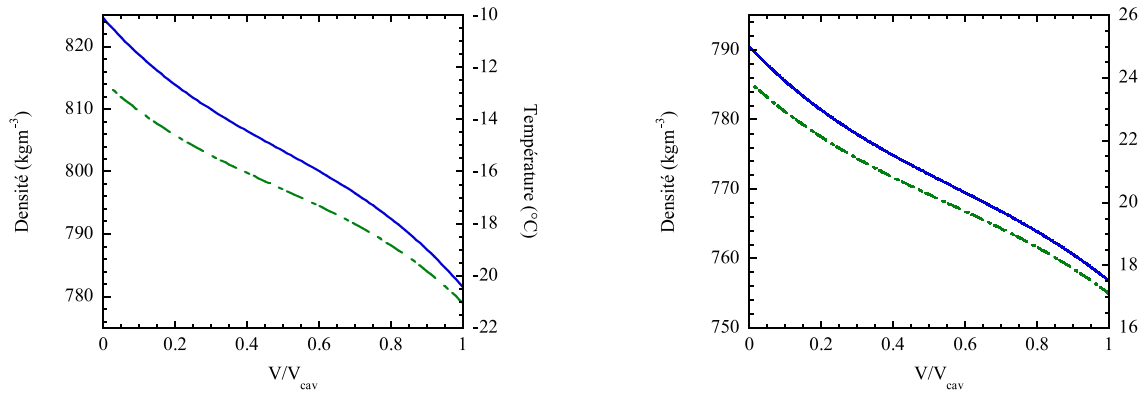


FIGURE 5.9 – Densité (axe vertical gauche) et température (axe vertical droit) en fonction de  $V/V_{\text{cav}}$  ; à gauche à  $-10^\circ\text{C}$  ; à droite à  $25^\circ\text{C}$  ; les courbes en tirets pointillés représentent l’ajustement moyen des données de la figure 5.8 ; les traits continus bleus indiquent la température effective au point focal acoustique.

importantes,  $-10.5^\circ\text{C}$  pour une température initiale de  $-10^\circ\text{C}$ , et  $-7.5^\circ\text{C}$  pour une température initiale de  $25^\circ\text{C}$ . On peut voir sur la figure 5.10 que nos mesures sont en accord avec les prédictions CNT converties en densité par l’EoS de Dillon *et al.*

Un élément d’explication pourrait être apporté par la présence de la spinodale. On peut voir sur la figure 5.10 que nos résultats semblent assez loin de la spinodale évaluée en calculant pour quelle densité on a un minimum dans la relation  $P(\rho)$  par l’EoS de Dillon. Mais cette équation étant construite pour être utilisée à pression positive, nous ne pouvons accorder beaucoup de crédit à cette limite. Il serait donc intéressant d’utiliser une méthode de spectroscopie Brillouin, comme cela a été fait par Davitt pour mesurer directement l’équation de l’éthanol d’état à pression négative. Par ailleurs une étude microscopique de l’éthanol pourrait permettre de calculer plus précisément la position de la spinodale.

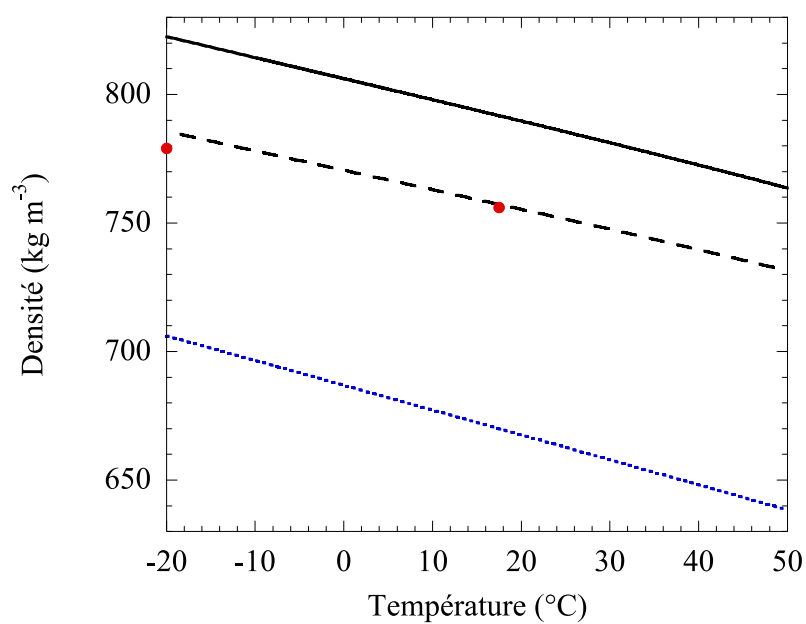


FIGURE 5.10 – Densité de l'éthanol en fonction de la température. Le trait noir continu est la densité à pression atmosphérique; les points rouges sont nos données obtenues à l'hydrophone optique, les barres d'erreur sont inférieures à la taille des symboles; le trait tireté noir est la densité au seuil de cavitation prédit par CNT; le trait pointillé bleu est la spinodale déduite de l'extrapolation de l'EoS de Dillon *et al.*



# Conclusion

Nous avons réalisé une étude du seuil de cavitation acoustique dans l'eau et quelques autres liquides organiques : éthanol, heptane et diméthyl sulfoxyde. Ce travail expérimental a été effectué au moyen de céramiques piezo-électriques émettant des ondes acoustiques ultrasonores, à 1MHz principalement. Ceci permet de solliciter un petit volume de liquide pendant un court laps de temps, loin de toute paroi. Grâce à ce dispositif, nous avons pu mesurer les statistiques de cavitation de façon très reproductible quelque soit le liquide, et pour un large intervalle de température dans l'eau : entre 0.1 et 150°C. À partir de ces mesures dans l'eau, nous avons déduit la taille de la bulle critique au moment de la nucléation par le théorème de nucléation d'Oxtoby-Kashchiev.

Nous avons également mesuré la densité de l'eau au seuil de cavitation à l'aide d'un hydrophone à fibre optique construit selon nos besoins. Ces mesures ont permis de confronter nos résultats aux inclusions directement : nous avons une densité de cavitation de 981kg m<sup>-3</sup> à 40°C contre 903.5kg m<sup>-3</sup> à 42°C dans les inclusions de Zheng. De plus des mesures jusqu'à 190°C ont permis de voir que le désaccord persistait à haute température. Nous avons également utilisé l'hydrophone pour mesurer le seuil à 2MHz ce qui nous a permis de modifier le  $V_{\text{exp}}\tau_{\text{exp}}$ . Nous avons ainsi pu vérifier que le seuil variait bien de la quantité attendue pour un processus régi par une loi d'Arrhénius.

Étant données les nombreuses anomalies de l'eau, nous avons étudié d'autres liquides plus simples thermodynamiquement pour tester la validité de notre méthode acoustique, et vérifier que cet écart n'est pas propre à l'eau. Ces études se sont révélées partiellement probantes, car pour deux des liquides nous avons atteint des seuils très proches des prédictions de la théorie de nucléation classique, ainsi que d'autres expériences. La méthode acoustique semble donc adaptée à l'étude de la cavitation homogène dans les liquides. Cependant dans le DMSO, l'accord est intermédiaire, entre l'éthanol et l'heptane d'un côté, et l'eau de l'autre. Ici il est intéressant de remarquer que l'accord avec la CNT est d'autant meilleur que la tension de surface est faible, ce indépendamment des interactions dans les fluides. De façon plus globale, nous avons pu voir que pour tous les liquides étudiés ici, il est possible de prédire les pressions de cavitation acoustique en pondérant, par un facteur indépendant de la température, la tension de surface de chaque fluide. Ce facteur correctif est de plus en plus faible quand la tension de surface diminue. Il serait donc intéressant d'étudier la cavitation par des théories basées sur des arguments plus microscopiques pour voir si les résultats sont en meilleur accord avec nos mesures.

Nous avons également entrepris des mesures de densité au seuil de cavitation dans l'éthanol avec l'hydrophone optique. Les résultats sont quelque peu surprenants et mériteraient une étude approfondie des propriétés de ce liquide, comme la compressibilité, à pression négative. Ceci pourrait permettre de comprendre la dépendance de la densité en fonction de la sollicitation acoustique, ainsi que les pressions de cavitation issues des conversions de densité par extrapolation d'équation d'état, très négatives.

Néanmoins, il demeure beaucoup de questions sur les résultats de cavitation acoustique dans l'eau. Si la reproductibilité de la méthode acoustique a été vérifiée, ainsi que son aptitude à mesurer un seuil de cavitation homogène, les données expérimentales obtenues dans l'eau restent loin de la théorie, et surtout, des inclusions. Il reste cependant des pistes pour tenter de comprendre ce désaccord, comme la mesure du seuil de cavitation acoustique dans des solutions de pH extrêmes, ou encore dans de l'eau ayant subi, en présence de quartz, le traitement de pressions et température nécessaire à la fabrication des inclusions. L'étude des liquides sous pression négative semble d'un grand intérêt pour mieux comprendre les interactions au sein des liquides, et mérite de ce fait d'être approfondie.

# Bibliographie

- [1] D. W. Oxtoby and D. Kashchiev. A general relation between the nucleation work and the size of the nucleus in multicomponent nucleation. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7665–7671, 1994.
- [2] A. Vogel E. A. Brujan, G. S. Keen and J. R. Blake. The final stage of the collapse of a cavitation bubble close to a rigid boundary. *Physics of Fluids*, 14(1) :85–92, 2002.
- [3] Pablo G. Debenedetti. *Metastable Liquids*. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1996.
- [4] Pablo G. Debenedetti and H. Eugene Stanley. Supercooled and glassy water. *Physics Today*, 56(6) :40–46, 2003.
- [5] M. T. Tyree and M. H. Zimmermann. *Xylem Structure and the Ascent of Sap*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
- [6] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet. *Thermodynamique*. Collection Enseignement des sciences. Hermann, 2007.
- [7] M. Blander and J. L. Katz. Bubble nucleation in liquids. *AIChE Journal*, 21(5) :833–848, 1975.
- [8] Éric Herbert. *Acoustic cavitation in pure water*. PhD thesis, Université Paris-Diderot - Paris VII, December 2006.
- [9] V. K. Shen and P. G. Debenedetti. Density-functional study of homogeneous bubble nucleation in the stretched lennard-jones fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 114(9) :4149–4159, 2001.
- [10] F. Caupin. Liquid-vapor interface, cavitation, and the phase diagram of water. *Physical Review E*, 71(5) :051605, May 2005.
- [11] F. Caupin and E. Herbert. Cavitation in water : a review. *Comptes Rendus Physique*, 7(9-10) :1000–1017, December 2006.
- [12] C. T. Avedisian. The homogeneous nucleation limits of liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(3) :695–729, 1985.
- [13] M. Berthelot. Sur quelques phenomenes de dilatation forcee des liquides. *Ann. Chim. Phys.*, 30 :232–237, 1850.
- [14] S J Henderson and R J Speedy. A berthelot-bourdon tube method for studying water under tension. *Journal of Physics E Scientific Instruments*, 13(7) :778–782, 1980.

- [15] G. H. Wolf Q. Zheng, D. J. Durben and C. A. Angell. Liquids at Large Negative Pressures : Water at the Homogeneous Nucleation Limit. *Science*, 254(5033) :829–832, 1991.
- [16] T. D. Wheeler and A. D. Stroock. The transpiration of water at negative pressures in a synthetic tree. *Nature*, 455 :208–212, 2008.
- [17] T. D. Wheeler and A. D. Stroock. Stability limit of liquid water in metastable equilibrium with subsaturated vapors. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25(13) :7609–22, July 2009.
- [18] Greenspan M. and Tschiegg C.E. Radiation-induced acoustic cavitation. *J.Res. Nat. Bur. Stand C*, 71 :299, 1967.
- [19] V.P. Skripov and P.A. Pavlov. *High. Temp.*, 8 :782, 1970.
- [20] V. E. Vinogradov and P. A. Pavlov. The boundary of limiting superheats of n-heptane, ethanol, benzene, and toluene in the region of negative pressures. *Proceeding of the NATO Advanced Workshop on Liquids under negative pressure*, 84 :13–22, 2002.
- [21] Alenka Luzar and David Chandler. Hydrogen-bond kinetics in liquid water. 379(6560) :55–57, January 1996.
- [22] S. Woutersen. Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of Liquid Water : Evidence for a Two-Component Structure. *Science*, 278(5338) :658–660, October 1997.
- [23] G. S. Kell. Precise representation of volume properties of water at one atmosphere. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 12(1) :66–69, January 1967.
- [24] O. Mishima and Suzuki Y. Vitrification of emulsified liquid water under pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 115(9) :4199, 2001.
- [25] R. J. Speedy. Stability-limit conjecture. an interpretation of the properties of water. *J. Phys. Chem.*, 86(6) :982–991, 1982.
- [26] P. H. Poole F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley. Phase behaviour of metastable water. *Nature*, 360(6402) :324–328, November 1992.
- [27] F. Sciortino S. Sastry, P. G. Debenedetti and H. E. Stanley. Singularity-free interpretation of the thermodynamics of supercooled water. *Physical Review E*, 53(6) :6144–6154, 1996.
- [28] G. H. Wolf Q. Zheng, D. J. Durben and C. A. Angell. Liquids at large negative pressures : water at the homogeneous nucleation limit. *Science*, 254(5033) :829–832, November 1991.
- [29] E. Herbert, S. Balibar, and F. Caupin. Cavitation pressure in water. *Phys. Rev. E*, 74(4), 2006.
- [30] K. Davitt A. Arvengas and F. Caupin. Fiber optic probe hydrophone for the study of acoustic cavitation in water. *The Review of scientific instruments*, 82(3) :034904, March 2011.
- [31] S. Woutersen A. J. Lock and H. J. Bakker. Ultrafast Energy Equilibration in Hydrogen-Bonded Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(8) :1238–1243, March 2001.



- 
- [32] K.J. Kaufmann P.R. Monson, S. Patumtevapibal and G.W. Robinson. Dominance of methyl groups in picosecond vibrational relaxation in hydrocarbons. *Chemical Physics Letters*, 28(3) :312–315, 1974.
  - [33] X. Chavanne S. Balibar F. Caupin C. Appert, C. Tenaud and D. d’Humières. Nonlinear effects and shock formation in the focusing of a spherical acoustic wave. *Eur. Phys. J. B*, 35 :531–549, 2003.
  - [34] J. Staudenraus and W. Eisenmenger. Fiberoptic probe hydrophone for ultrasonic and shock-wave measurements in water. *Ultrasonics*, 31(4) :267–273, July 1993.
  - [35] C. A. Cain J. E. Parsons and J. B. Fowlkes. Cost-effective assembly of a basic fiberoptic hydrophone for measurement of high-amplitude therapeutic ultrasound fields. *J. Acoust. Soc. Am.*, 119(3) :1432–1440, 2006.
  - [36] I. H. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *J. Opt. Soc. Am.*, 55(10) :1205–1209, 1965.
  - [37] B. D. Leviton and B. J. Frey. Temperature-dependent absolute refractive index measurements of synthetic fused silica. In Eli Atad-Ettinger, Joseph Antebi, and Dietrich Lemke, editors, *Optomechanical Technologies for Astronomy*, volume 6273, pages 62732K–11, Orlando, FL, USA, 2006. SPIE.
  - [38] T. Toyoda and M. Yabe. The temperature dependence of the refractive indices of fused silica and crystal quartz. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 16(5) :L97, 1983.
  - [39] The International Association for the Properties of Water and Steam. *Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure*, 1997.
  - [40] K. Davitt, E. Rolley, F. Caupin, A. Arvengas, and S. Balibar. Equation of state of water under negative pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 133 :174507, 2010.
  - [41] The International Association for the Properties of Water and Steam. Release on the refractive index of ordinary water substance as a function of wavelength, temperature and pressure, September 1997.
  - [42] J. S. Rosen. The refractive indices of alcohol, water, and their mixtures at high pressures. *Journal of the Optical Society of America*, 37(11) :932–8, November 1947.
  - [43] J. Dupont-Roc P.e Jacquier A. Arvengas F. Souris, J. Grucker and F. Caupin. Time-resolved quantitative multiphase interferometric imaging of a highly focused ultrasound pulse. *submitted to Applied Optics*, 2010.
  - [44] E. Wolf M. Born and A. B. Bhatia. *Principles of Optics : Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*. CUP Archive, February 2000.
  - [45] J. Meyer. Zur kenntnis des negativen druckes in flüssigkeiten. *Abhandl. d. Deutsch. Bunsen-Gesellschaft*, 6 :1–53, 1911.
  - [46] The International Association for the Properties of Water and Steam. Revised release on the IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, September 2009.

- [47] The International Association for the Properties of Water and Steam. IAPWS release on surface tension of heavy water substance, September 1994.
- [48] J. Kestin, J. V. Sengers, B. Kamgar-Parsi, and J. M. H. Levelt Sengers. Thermophysical properties of fluid  $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1) :175–183, January 1984.
- [49] E. Herbert and F. Caupin. The limit of metastability of water under tension : theories and experiments. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 17(45) :S3597–S3602, November 2005.
- [50] R. Thiéry C. Ramboz K. I. Shmulovich, L. Mercury and M. El Mekki. Experimental superheating of water and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(9) :2457–2470, May 2009.
- [51] A. D. Alvarenga, M. Grimsditch, and R. J. Bodnar. Elastic properties of water under negative pressures. *J. Chem. Phys.*, 98(11) :8392–8396, 1993.
- [52] P. R. ten Wolde and D. Frenkel. Homogeneous nucleation and the ostwald step rule. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 :2191–2196, 1999.
- [53] Sung-Yoon Chung, Young-Ming Kim, Jin-Gyu Kim, and Youn-Joong Kim. Multiphase transformation and ostwald’s rule of stages during crystallization of a metal phosphate. *Nature Phys.*, 5, 2008.
- [54] J.R. Savage and A.D. Dinsmore. Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization. *Physical review letters*, 102(19) :198302, 2009.
- [55] C. A. Angell. Insights into phases of liquid water from study of its unusual glass-forming properties. *Science*, 319(5863) :582–587, 2008.
- [56] G. Franzese L. Xu Z. Yan M.G. Mazza S.V. Buldyrev S.-H. Chen H.E. Stanley, P. Kumar and F. Mallamace. Liquid polyamorphism : Possible relation to the anomalous behaviour of water. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 161(1) :1–17, 2008.
- [57] I. Brovchenko and A. Oleinikova. Liquid-liquid phase transitions in supercooled water studied by computer simulations of various water models. *J. Chem. Phys.*, 123 :044515, 2005.
- [58] I. Brovchenko and A. Oleinikova. Multiple phases of liquid water. *ChemPhysChem*, 9(18) :2660–2675, 2008.
- [59] L. J. Briggs. Limiting negative pressure of water. *J. Appl. Phys.*, 21(7) :721–722, 1950.
- [60] R.M. Pashley and J.N. Israelachvili. Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces. *Journal of colloid and interface science*, 101(2), 1984.
- [61] N Zotov and H Keppler. Silica speciation in aqueous fluids at high pressures and high temperatures. *Chemical Geology*, 184(1-2) :71–82, March 2002.
- [62] Q. Zheng. *PhD thesis*. PhD thesis, Arizona State University, 1991.
- [63] W. M. Ketcham and P. V. Hobbs. An experimental determination of the surface energies of ice. *Philosophical Magazine*, 19(162) :1161–1173, June 1969.

- 
- [64] K. Davitt, A. Arvengas, and F. Caupin. Water at the cavitation limit : Density of the metastable liquid and size of the critical bubble. *Euro. Phys. Lett.*, 90(1) :16002, 2010.
- [65] S. Cersoy K. Davitt A. Arvengas, E. Herbert and F. Caupin. Cavitation in heavy water and other liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, to be published, 2011.
- [66] H. E. Dillon and S. G. Penoncello. A fundamental equation for calculation of the thermodynamic properties of ethanol. *International Journal of Thermophysics*, 25(2) :321–335, 2004.
- [67] M.O. McLinden E.W. Lemmon and D.G. Friend. Thermophysical properties of fluid systems. In *NIST Chemistry WebBook*, number 69 in NIST Standard Reference Database. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, P.J. Linstrom and W.G. Mallard edition, May <http://webbook.nist.gov> (retrieved May 20, 2011).
- [68] A. N. Campbell. The density and vapour pressure of dimethylsulfoxide at various temperatures and the (hypothetical) critical density. *Canadian Journal of Chemistry*, 57 :705–707, 1979.
- [69] F.A.M.M. Gonçalves, A.R. Trindade, C.S.M.F. Costa, J.C.S. Bernardo, I. Johnson, I.M.A. Fonseca, and A.G.M. Ferreira. PVT, viscosity, and surface tension of ethanol : New measurements and literature data evaluation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(8) :1039–1049, August 2010.
- [70] G. Korosi and E. S. Kovats. Density and surface tension of 83 organic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 26(3) :323–332, July 1981.
- [71] Gaylord Chemical Corporation. Dimethyl sulfoxide physical properties, November 2005.
- [72] V. E. Vinogradov and P. A. Pavlov. The boundary of limiting superheats of n-heptane, ethanol, benzene, and toluene in the region of negative pressures. *High Temperature*, 38(3) :379–383, 2000.
- [73] H. Watanabe Y. Ohde et al. Raising of negative pressure to around-200 bar for some organic liquids in a metal berthelot tube. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 26 :1188, 1993.